

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie



Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Dissertation

**Dynamisches „grünes“ Prozessdesign in Mikroreaktoren mit
Hilfe der forschungsbegleitenden Ökobilanzierung**

Zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät

Eingereicht von: Dipl.-Chem. Sabine Hübschmann

Geboren am: 25.12.1980 in Schleiz/Thüringen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Dr. habil. Annegret Stark, Universität Leipzig

Tag der öffentlichen Verteidigung: 06.07.2011

Bibliografische Informationen

Thema: *Dynamisches „grünes“ Prozessdesign in Mikroreaktoren mit Hilfe der forschungsbegleitenden Ökobilanzierung*

Anzahl der Seiten: 210

Anzahl der Abbildungen: 56

Anzahl der Tabellen: 24

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird die vereinfachte Ökobilanzierung als Instrument vorgestellt, mit der im Forschungs- und Entwicklungsstadium der chemischen Verfahrensentwicklung Umweltbelastungspotenziale des untersuchten Prozesses identifiziert und Optimierungsvorschläge erarbeitet werden können. Die ökologische Bewertung wird in frühen Prozessentwicklungsstufen durch Datenunsicherheiten und Datenlücken sowie durch die Vielzahl durchgeführter Experimente erschwert. Daher ist für eine zuverlässige Aussage zum Umweltbelastungspotenzial eines Prozesses eine einfache und leicht zu handhabende Methodik essenziell, die gleichzeitig den auftretenden Unsicherheiten Rechnung trägt.

Die vorgestellte vereinfachte Ökobilanzierung wird anhand von drei Fallbeispielen demonstriert. Bei diesen Beispielen handelt es sich um Prozessentwicklungen aus dem Bereich der Mikroverfahrenstechnik, die zu einer Intensivierung industriell relevanter chemischer Prozesse gegenüber der Nutzung konventioneller Reaktoren beitragen sollen. Neben dem Einsatz mikrostrukturierter Prozesseinheiten werden zur Prozessintensivierung zusätzlich reaktive Medien, z. B. ionische Flüssigkeiten, oder alternative Möglichkeiten des Energieeintrags, z. B. durch Mikrowellenstrahlung oder Ultraschall, eingesetzt.

Mit Hilfe der vereinfachten Ökobilanzierung wurde durch die forschungsbegleitende Abschätzung von Umweltentlastungspotenzialen der betrachteten Prozesse und durch die Ableitung von Optimierungsmöglichkeiten zu einer zielgerichteten Entwicklung nachhaltiger und umweltfreundlicher Prozesse beigetragen. In einem der Fallbeispiele wurde zusätzlich eine vereinfachte Kostenbewertung durchgeführt, um das ökonomische Potenzial des entwickelten Prozesses beurteilen zu können. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit allgemeine Einschätzungen zum Umweltentlastungspotenzial chemischer Prozesse durch den Einsatz der Mikroverfahrenstechnik vorgenommen.

Vorwort

Diese Arbeit wäre ohne die Mitwirkung und Unterstützung einzelner Personen nicht möglich gewesen, die mich über die letzten Jahre begleitet, motiviert und gefördert haben. Daher möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meiner Betreuerin, Dr. Dana Kralisch, für die interessante Themenstellung, die anregenden Diskussionen sowie die gewährten fachlichen und persönlichen Entfaltungsmöglichkeiten bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Günter Kreisel für die Möglichkeit, das Promotionsvorhaben in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, die Diskussionsbereitschaft und Anregungen während der Arbeit sowie für die Übernahme des Erstgutachtens.

Ebenso gilt mein Dank Dr. habil. Annegret Stark für die fachlichen Diskussionen und methodischen Anregungen sowie für Beratung im Rahmen der Aufarbeitung ionischer Flüssigkeiten. Darüber hinaus bedanke ich mich ebenso für die Übernahme des Zweitgutachtens der vorliegenden Arbeit.

Neben Dr. habil. Annegret Stark und Ronald Trotzki haben weitere Projektpartner ihre experimentellen Ergebnisse für die ökobilanzielle Bewertung zur Verfügung gestellt. Daher danke ich an dieser Stelle auch ganz herzlich Prof. Dr. Volker Hessel, Ulrich Krtschil und Dorothee Reinhardt vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) im Rahmen der Zusammenarbeit im Projekt „PIKOS“. Herrn Steffen Jupe vom Dezernat 4 der Friedrich-Schiller-Universität Jena danke ich für die Durchführung der Energiebedarfsmessungen für die Mikrowelle SYNTHOS 3000. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Holger Löwe und Denis Breuch von der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Dr. Thomas Dietrich sowie Ralf Scholz von mikrogas chemtech GmbH sowie Dr. Dirk Schmalz, Dr. Sebastian Härtner und Marc Dittmann von Merck KGaA für die Kooperation im Rahmen des Projektes „TRANSKAT“. Schließlich danke ich auch Dr. habil. Klaus Jähnisch und Dr. Sandra Hübner vom Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT) für die enge Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes „AMIKRO“.

Darüber hinaus haben mich Dr. Dagmar Pennig sowie Maximilian Schneider bei der Literaturrecherche unterstützt – hierfür vielen Dank! Ebenfalls danke ich meinen Korrekturlesern, die zu einem positiven Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Kollegen Dr. Kristina Dubnack, Dr. Denise Ott, Ina Streckmann sowie Steve Gläser danke ich für das freundschaftliche Verhältnis, das mir Rückhalt gegeben und mich selbst in kritischen Situationen immer wieder motiviert hat. Auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein weiterer großer Dank gilt meinen Kollegen Dr. Doreen Keil, Dr. Sarah Saborowski, Dr. Michael Strümpel, Johannes Zimmermann sowie Dr. Martin Sellin und ihren

jeweiligen Partnern. Zu Ihnen verbindet mich eine innige Freundschaft, die sich sowohl im Rahmen unserer Arbeit am Institut aber vor allem auch außerhalb gefestigt hat.

Schließlich danke ich auch meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und hinter mir standen, sowie bei meinen Freunden außerhalb des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie, mit denen ich viel lachen konnte und die mich auch in schwierigen Momenten stets gestärkt haben. Meinem Lebensgefährten, Bernhard Kressirer, danke ich für sein Verständnis, die aufgebrachte Geduld, den gegebenen Rückhalt sowie für seine Liebe.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| Abbildungsverzeichnis..... | IX |
| Tabellenverzeichnis..... | XIII |
| Formelverzeichnis | XIV |
| Abkürzungsverzeichnis..... | XV |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Überblick über den Stand der Forschung | 5 |
| 2.1 Nachhaltigkeitskriterien und ihre Bewertung | 5 |
| 2.2 Entwicklung von Kennzahlen und Methoden zur Bewertung der ökologischen Nachhaltigkeit chemischer Produkte und Verfahren | 9 |
| 2.2.1 Methoden zur ökologischen Bewertung von Prozessen und Produkten | 9 |
| 2.2.2 Einsatz ökologischer Bewertungsmethoden in frühen Prozess- entwicklungsstadien | 11 |
| 2.2.3 Softwareentwicklungen für die ökologische Bewertung | 15 |
| 2.2.4 Umgang mit Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten | 15 |
| 2.2.5 Einsatz ökonomischer Bewertungsverfahren..... | 17 |
| 2.2.6 Kombination verschiedener Bewertungsverfahren und Entscheidungs- findung..... | 18 |
| 2.3 Prozessintensivierung chemischer Prozesse in der Industrie | 21 |
| 3 Problemanalyse und Zielstellung der Arbeit | 25 |
| 4 Lösungsansatz und methodisches Vorgehen..... | 29 |
| 4.1 Ökologische Bewertung..... | 29 |
| 4.2 Umgang mit Datenlücken | 32 |
| 4.3 Kostenabschätzung..... | 35 |
| 4.4 Bewertung der Qualität der Datenbasis mit Hilfe der Pedigree-Matrix | 37 |
| 5 Ergebnisse der ökologischen Bewertung..... | 41 |
| 5.1 Fallbeispiel 1: Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese (PIKOS)..... | 44 |
| 5.1.1 Referenzreaktion: Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcinol und Hydrogencarbonat-haltigen Lösungen | 44 |
| 5.1.2 Definition der Untersuchungsziele | 51 |
| 5.1.3 Ergebnisse der ökologischen Bewertung | 51 |
| 5.1.4 Zusammenfassung Fallbeispiel 1 | 69 |
| 5.1.5 Beurteilung der Datenqualität..... | 74 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.2 | Fallbeispiel 2: Ultraschallgestützte Mehrphasen-Reaktionen im Mikroreaktor (AMIKRO)..... | 75 |
| 5.2.1 | Referenzreaktion 2: Basische Verseifung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat..... | 75 |
| 5.2.2 | Zusammenfassung Fallbeispiel 2 | 82 |
| 5.2.3 | Beurteilung der Datenqualität | 84 |
| 5.3 | Fallbeispiel 3: Phasentransfer-Katalyse im Mikroreaktor (TRANSKAT) | 86 |
| 5.3.1 | Referenzreaktion: Synthese von Phenylbenzoat aus Benzoylchlorid und Phenol | 86 |
| 5.3.2 | Konventionelle Synthese im Industriemaßstab | 89 |
| 5.3.3 | Definition der Untersuchungsziele | 90 |
| 5.3.4 | Ergebnisse der ökologischen Bewertung..... | 91 |
| 5.3.5 | Zusammenfassung Fallbeispiel 3 | 99 |
| 5.3.6 | Beurteilung der Datenqualität | 101 |
| 6 | Kostenbewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) | 103 |
| 6.1 | Datenbasis..... | 103 |
| 6.1.1 | Labormaßstab | 103 |
| 6.1.2 | Industriemaßstab | 105 |
| 6.2 | Definition der Untersuchungsziele | 105 |
| 6.3 | Ergebnisse | 105 |
| 6.3.1 | Ökonomische Betrachtung im Labormaßstab | 105 |
| 6.3.2 | Ökonomische Betrachtung im Industriemaßstab | 107 |
| 6.4 | Zusammenfassung | 109 |
| 6.5 | Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der ökologischen Bewertung und der Kostenbewertung | 110 |
| 7 | Schlussfolgerungen bezüglich der vereinfachten Ökobilanzierung | 113 |
| 7.1 | Vorteile der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung | 114 |
| 7.2 | Herausforderungen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung | 116 |
| 7.3 | Kriterien für eine ökologisch günstige Reaktionsführung | 117 |
| 8 | Zusammenfassung | 119 |
| 8.1 | Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 1 (PIKOS) | 119 |
| 8.2 | Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 2 (AMIKRO) | 122 |
| 8.3 | Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) | 122 |
| 8.4 | Thesen der Arbeit..... | 124 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 9 | Ausblick | 127 |
| 10 | Anhang | 129 |
| 10.1 | Ergänzungen zu Fallbeispiel 1 (PIKOS) | 129 |
| 10.1.1 | Datenbasis | 129 |
| 10.1.2 | Weitere ökologische Aspekte | 131 |
| 10.1.3 | Bewertung der Datenqualität | 139 |
| 10.2 | Ergänzungen zu Fallbeispiel 2 (AMIKRO) | 142 |
| 10.2.1 | Referenzreaktion 1: Direkte Aminierung von Benzol zu Anilin | 142 |
| 10.2.2 | Referenzreaktion 2: Basische Verseifung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat | 145 |
| 10.2.3 | Weitere ökologische Aspekte zu Referenzreaktion 2 | 146 |
| 10.2.4 | Bewertung der Datenqualität | 150 |
| 10.3 | Ergänzungen zu Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) | 152 |
| 10.3.1 | Datenbasis | 152 |
| 10.3.2 | Weitere ökologische Aspekte | 153 |
| 10.3.3 | Bewertung der Datenqualität | 160 |
| 10.4 | Grundlagen für die ökonomische Bewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) .. | 162 |
| 10.4.1 | Ergänzungen zur Datenbasis | 162 |
| 10.4.2 | Datenqualität der Kostenabschätzung | 163 |
| 10.5 | Fragebogen für die ökologische Bewertung | 165 |
| 10.6 | Fragebogen für die ökonomische Bewertung | 168 |
| 11 | Referenzen | 171 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|---|----|
| Abbildung 1 | Grafische Darstellung der inhaltlichen Zusammenhänge zwischen den bewerteten Projekten..... | 2 |
| Abbildung 2: | Von der BASF AG entwickelte Analysenmethoden zur Bewertung der Nachhaltigkeit chemischer Prozesse | 8 |
| Abbildung 3: | Prozessintensivierung zur Umsetzung von Nachhaltigkeitsprinzipien ¹ | 21 |
| Abbildung 4: | Bewertung ökologischer Aspekte als ein Bestandteil der Optimierung chemischer Prozesse..... | 26 |
| Abbildung 5: | Bewertungsmethoden in frühen Prozessstadien | 31 |
| Abbildung 6: | Vorgehensweise bei Auftreten von Datenlücken | 32 |
| Abbildung 7: | Komponenten der vereinfachten ökologischen Bewertung in der Prozessentwicklung | 34 |
| Abbildung 8: | Untersuchte Einflussfaktoren zur Intensivierung von Prozessen..... | 42 |
| Abbildung 9: | Reaktionsparameter mit möglichem Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthese | 52 |
| Abbildung 10: | Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von [EMIM][HCO ₃] und Resorcinol bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Synthesedauer von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellen-Energie..... | 53 |
| Abbildung 11: | Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von [EMIM][HCO ₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO ₃] ⁻ : Resorcinol 2,9 : 1 bei 120 °C unter Variation der Reaktionsdauern | 54 |
| Abbildung 12: | Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO ₃] im Mikrowellenfeld (links) sowie unter Einsatz von Ethanolcarb (Mitte) und DIMCARB im Miniautoklaven (rechts)..... | 56 |
| Abbildung 13: | Humantoxizitätspotenzial für die Gegenüberstellung ausgewählter Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung verschiedener Reaktivmedien..... | 57 |
| Abbildung 14: | Treibhauspotenzial für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von [EMIM][HCO ₃] und DIMCARB ohne (links) und mit Aufarbeitung (rechts) | 59 |
| Abbildung 15: | Treibhauspotenzial für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links)..... | 61 |
| Abbildung 16: | Treibhauspotenzial der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im Kapillar-Mikroreaktor (links) sowie im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei unterschiedlichen Flussraten..... | 62 |

| | | |
|---------------|---|----|
| Abbildung 17: | Treibhauspotenzial der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei konstanten Flussgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Temperaturen | 63 |
| Abbildung 18: | Treibhauspotenzial für ausgewählte Kolbe-Schmitt-Reaktionen ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur | 65 |
| Abbildung 19: | Treibhauspotenzial der wichtigsten Ergebnisse der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur | 67 |
| Abbildung 20: | Treibhauspotenzial ausgewählter Ergebnisse im Rahmen des Fallbeispiel 1 (Labormaßstab) mit der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab (rechts) | 69 |
| Abbildung 21: | Ökologische Tendenzen der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Labormaßstab anhand des Treibhauspotenzials | 70 |
| Abbildung 22: | Reaktionsparameter mit möglichem Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat | 79 |
| Abbildung 23: | Treibhauspotenzial für die Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat (ohne Aufarbeitung) | 80 |
| Abbildung 24: | Treibhauspotenzial für die Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat (ohne und mit Aufarbeitung) | 82 |
| Abbildung 25: | Zusammenfassung der ökologischen Tendenzen der Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat ohne und mit Eintrag von Ultraschall-Energie | 83 |
| Abbildung 26: | Reaktionsparameter der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat mit Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial | 91 |
| Abbildung 27: | Zusammenhang zwischen der Reaktionsausbeute und dem resultierenden Umweltbelastungspotenzial am Beispiel der Synthese von Phenylbenzoat im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [C ₁₈ MIM]Br | 92 |
| Abbildung 28: | Treibhauspotenzial für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat in verschiedenen Mischstrukturen mit und ohne Verwendung von ionischen Flüssigkeiten..... | 93 |
| Abbildung 29: | Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials für die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer und für die diskontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat | 94 |
| Abbildung 30: | Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials zweier ausgewählter kontinuierlicher Synthesen von Phenylbenzoat ohne und mit Berücksichtigung hypothetischer Aufarbeitungsszenarien | 95 |
| Abbildung 31: | Treibhauspotenzial für die Gegenüberstellung der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat mit ionischen Flüssigkeiten als | |

| | | |
|---------------|--|-----|
| | Katalysator ($[\text{C}_{18}\text{MIM}]\text{Br}$, $[\text{MIM}][\text{BuSO}_3]$) sowie als eigenständige Phase ($[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$), ohne und mit Aufarbeitung | 97 |
| Abbildung 32: | Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials der kontinuierlich geführten Reaktionen im Interdigital- bzw. <i>Herringbone</i> -Mischer unter Implementierung von $[\text{MIM}][\text{BuSO}_3]$ bzw. $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ (inklusive <i>Best Case</i> -Szenario) mit der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat, abgeschätzt auf Basis von Patentschriften | 98 |
| Abbildung 33: | Zusammenfassung der ökologischen Tendenzen der Synthese von Phenylbenzoat aus Benzoylchlorid und Phenol in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozessführung im Labormaßstab | 99 |
| Abbildung 34: | Gegenüberstellung der Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab inklusive Aufarbeitung in der diskontinuierlichen sowie in der kontinuierlichen Reaktionsführung (absolute Kosten) | 106 |
| Abbildung 35: | Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Zugabe von $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ als eigenständige Phase (Labormaßstab) | 107 |
| Abbildung 36: | Gegenüberstellung der Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat im Industriemaßstab inklusive Aufarbeitung für die diskontinuierliche sowie für die kontinuierliche Reaktionsführung bezogen auf den aktuellen Marktpreis (Marktpreis = 100 %) | 108 |
| Abbildung 37: | Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ als eigenständige Phase (Industriemaßstab) | 109 |
| Abbildung 38: | Relatives Lebenszyklusportfolio nach Rebitzer für die Herstellung von 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab | 111 |
| Abbildung 39: | Zeitliche Einordnung der untersuchten Fallbeispiele in verschiedene Prozessentwicklungsphasen | 113 |
| Abbildung 40: | Faktoren zur Beeinflussung des Umweltbelastungspotenzials (subjektive Einschätzung) | 118 |
| Abbildung 41: | Humantoxizitätspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ und DIMCARB | 132 |
| Abbildung 42: | Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktion von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ und Resorcinol im Stoffmengenverhältnis von 2,9 : 1 und einer Synthesedauer von jeweils 30 min bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Einstrahlung von Mikrowellen-Energie | 133 |
| Abbildung 43: | Treibhauspotenzial für den Vergleich des Einflusses der Energieermittlung in der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Mikrowellenfeld unter Einsatz von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ bei 120 °C und 160 °C | 134 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Abbildung 44: | Ökotoxizitätspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung von Reaktivmedien | 135 |
| Abbildung 45: | Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Einsatz von Reaktivmedien | 136 |
| Abbildung 46: | Humantoxizitätspotenzial für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links) | 137 |
| Abbildung 47: | Toxizitätspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure.. | 138 |
| Abbildung 48: | Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure..... | 139 |
| Abbildung 49: | Treibhauspotenzial für die Direkte Aminierung von Benzol im Labormaßstab..... | 144 |
| Abbildung 50: | Humantoxizitätspotenzial für die Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat (ohne und mit Aufarbeitung)..... | 146 |
| Abbildung 51: | Ökotoxizitätspotenziale für die Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat | 148 |
| Abbildung 52: | Weitere Umweltwirkpotenziale für die Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat | 149 |
| Abbildung 53: | Humantoxizitätspotenzial ausgewählter kontinuierlich geführter Synthesen ohne und mit Berücksichtigung der Aufarbeitungsprozedur im Vergleich zur industriellen Herstellung von Phenylbenzoat | 155 |
| Abbildung 54: | Ökotoxizitätspotenziale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat..... | 157 |
| Abbildung 55: | Weitere Umweltwirkpotenziale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat | 158 |
| Abbildung 56: | Gegenüberstellung der ionischen Flüssigkeiten anhand der Umweltbelastungspotenziale, die aus der Bereitstellung von jeweils 1 mol Substanz resultieren..... | 159 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Tabelle 1: Bewertungskriterien der in dieser Arbeit angewandten Pedigree-Matrix nach Weidema und Wesnaes | 38 |
| Tabelle 2: Daten der ökologischen Bewertung, die mit Hilfe der Pedigree-Matrix bezüglich ihrer Qualität evaluiert wurden | 40 |
| Tabelle 3: Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Verwendung des Reaktivmediums [EMIM][HCO ₃]/Methanol/Wasser | 45 |
| Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung der Reaktivmedien DIMCARB und Ethanolcarb | 47 |
| Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung der kontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor unter Verwendung eines klassischen Ölbad für den Energieeintrag..... | 49 |
| Tabelle 6: Ausgewählte experimentelle Ergebnisse im elektrisch beheizten Mikroreaktor für die ökologische Bewertung..... | 49 |
| Tabelle 7: Verfahrensdaten für die Abschätzung des Umweltbelastungspotenzials der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab | 50 |
| Tabelle 8: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 1 (PIKOS) | 74 |
| Tabelle 9: Experimentelle Grundlagen für die ökologische Bewertung der basischen Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat im Labormaßstab (alle Reaktionen erfolgten bei Raumtemperatur) | 77 |
| Tabelle 10: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 2 (AMIKRO) | 85 |
| Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) | 88 |
| Tabelle 12: Datenbasis für die ökologische und ökonomische Bewertung der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat im Industriemaßstab | 90 |
| Tabelle 13: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 3 (TRANSKAT).... | 101 |
| Tabelle 14: Aufbauvariationen der mikroreaktionstechnischen Anlage im Labormaßstab | 104 |
| Tabelle 15: Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Verwendung des Reaktivmediums [EMIM][HCO ₃]/Methanol/Wasser ⁵ mit einer Reaktionsdauer von 30 min | 130 |
| Tabelle 16: Weitere Reaktionsbedingungen für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese im elektrisch beheizbaren Mikroreaktor bei 220 °C | 131 |
| Tabelle 17: Bewertung der Datenqualität anhand der Pedigree-Matrix in Fallbeispiel 1 | 140 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 18: Experimentelle Grundlagen für die ökologische Bewertung der direkten Aminierung von Benzol im Labormaßstab | 142 |
| Tabelle 19: Pedigree-Matrix zur Einschätzung der Datenqualität in Fallbeispiel 2 | 150 |
| Tabelle 20: Standardreaktionsbedingungen für die diskontinuierliche und kontinuierliche Prozessführung in Fallbeispiel 3..... | 152 |
| Tabelle 21: Pedigree-Matrix zur Beurteilung der Datenqualität für die ökologische Bewertung in Fallbeispiel 3 | 161 |
| Tabelle 22: Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Verfahrensweise im Labormaßstab..... | 162 |
| Tabelle 23: Chemikalienpreise für industrielle Absatzmengen im Vergleich zum Katalogpreis (Absatzmengen in chemischer Forschung) | 163 |
| Tabelle 24: Pedigree-Matrix zur Beurteilung der Datenqualität für die Kostenabschätzung in Fallbeispiel 3..... | 164 |

Formeln und Gleichungen

| | |
|---|-----|
| Formel 1: <i>Return on Environment</i> nach Hunkeler und Biswas..... | 19 |
| Formel 2: <i>Econo-Environmental Return</i> nach Bage und Samson..... | 20 |
| Formel 3: Kirchhoff'sches Gesetz | 34 |
| Gleichung 1: Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (Hauptprodukt) und 2,6-Dihydroxybenzoesäure (Nebenprodukt) aus Resorcinol und CO ₂ -Precursorn..... | 44 |
| Gleichung 2: Esterspaltung von <i>p</i> -Nitrophenylacetat | 76 |
| Gleichung 3: Reaktion von Benzoylchlorid und Phenol zu Phenylbenzoat..... | 86 |
| Gleichung 4: Direkte Aminierung von Benzol zu Anilin..... | 142 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------------|--|
| [BMIM]Cl | 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid |
| [BMIM][HCO ₃] | 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat |
| [C ₁₈ MIM]Br | 1-Octadecyl-3-methylimidazoliumbromid |
| [EMIM][EtSO ₄] | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumethylsulfat |
| [EMIM][HCO ₃] | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat |
| [HMIM]Br | 1-Hexyl-3-methylimidazoliumbromid |
| [MIM][BuSO ₃] | 1-Butylsulfonat-3-methylimidazolium |
| 2,4-DHBA | β-Resorcylsäure (2,4-dihydroxybenzoic acid) |
| AcT | Akute Toxizität |
| AE | Atomökonomie (atom economy) |
| ANOVA | Analyse der Standardabweichung (analysis of variance) |
| CBA | Cost Benefit Analysis |
| ChT | Chronische Toxizität |
| CML | Institute of Environmental Science, Universiteit Leiden, The Netherlands |
| DBU | Deutsche Bundesstiftung Umwelt |
| DIMCARB | N,N-dimethylammonium-N',N'-dimethylcarbamat |
| DIN | Deutsches Institut für Normung e. V. |
| E-Factor | Environmental factor |
| E _{EF} | Energieeffizienzfaktor |
| EATOS | Environmental assessment tool for organic syntheses |
| ECO | Ecological and economic optimization |
| EER | Econo-environmental return |
| EHS | Environmental health and safety |
| EI | Energie-Index |
| ELI | Energy loss index |

| | |
|------------------|--|
| EN | Europäische Norm |
| EQ | Environmental quotient |
| ERPA | Environmentally responsible product assessment |
| Ethanolcarb | Monoethanolamin-CO ₂ -Addukt |
| F & E | Forschung und Entwicklung |
| FAETP | Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial (fresh water aquatic ecotoxicity potential) |
| FSETP | Süßwasser-Bodenökotoxizitätspotenzial (fresh water sedimental ecotoxicity potential) |
| GRI | Global Reporting Initiative |
| GU _{EF} | Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt |
| GWP | Treibhauspotenzial (Global Warming Potential) |
| HTP | Humantoxizitätspotenzial (human toxicity potential) |
| IL | ionische Flüssigkeit (ionic liquid) |
| IMM | Institut für Mikrotechnik Mainz |
| ISO | International Standard Organisation |
| K _{EF} | Kosteneffizienzfaktor |
| KEA | Kumulierter Energieaufwand |
| KF | Kostenfaktor |
| LC ₅₀ | Konzentration, bei der 50 % der Versuchstiere sterben (lethal concentration) |
| LCM | Lebenszyklusmanagement (life cycle management) |
| LCSA | Lebenszyklus-Nachhaltigkeits-Bewertung (life cycle sustainability assessment) |
| LD ₅₀ | Dosis, bei der 50 % der Versuchstiere sterben (lethal dose) |
| LIKAT | Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e. V. |
| MA | Miniautoklav |

| | |
|--------------------|---|
| MAETP | Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial (marine aquatic ecotoxicity potential) |
| MAK | Maximale Arbeitsplatzkonzentration |
| MECO | Bewertungsmethode anhand der Kategorien Materialien, Energie, Chemikalien und andere (materials, energy, chemicals, and others) |
| MSETP | Seewasser-Bodenökotoxizitätspotenzial (marine sedimental ecotoxicity potential) |
| MIPS | Material intensity per service unit |
| MW | Mikrowelle |
| PIKOS | Prozessintensivierung in der Kolbe-Schmitt-Synthese |
| PT-Katalysator | Phasentransfer-Katalysator |
| PTC | Phasentransfer-Katalyse (phase transfer catalysis) |
| PTFE | Polytetrafluorethan - Teflon |
| POCP | Bildungspotenzial zur photochemischen Erzeugung von Ozon (photochemical ozone creation potential) |
| PoD | Gefahrenpotenzial (potential of danger) |
| REACH | Registration, evaluation, authorisation of chemicals |
| ROE | Return on environment |
| RPoD | verbleibendes Gefahrenpotenzial (remaining potential of danger) |
| RZA | Raum-Zeit-Ausbeute |
| Sc-CO ₂ | super-kritisches Kohlendioxid |
| SETAC | Society for Environmental Toxicology and Chemistry |
| SLCA | vereinfachte Ökobilanzierung (simplified life cycle assessment) |
| S-LCA | Ökobilanzierung unter Berücksichtigung sozialer Aspekte (social life cycle assessment) |
| SPI | Index für nachhaltige Prozesse (sustainable processes index) |
| TAETP | Bodenökotoxizitätspotenzial (terrestrial aquatic ecotoxicity potential) |

| | |
|-------|--|
| TAPPS | Total annualized profit per service unit |
| TBL | Triple Bottom Line |
| UNEP | United Nations Environment Programme |
| VDI | Verein Deutscher Ingenieure |
| VWZ | Verweilzeit |
| WGK | Wassergefährdungsklasse |
| WmE | Wasservermittelte Effekte |

1 Einleitung

Die Wirtschaftskraft eines Landes oder der Wohlstand seiner Bevölkerung bestimmen sich häufig nicht nur nach dem herrschenden Lohnniveau und der Arbeitslosenquote. Neben der Verfügbarkeit und effizienten Nutzung von Bodenschätzen wird die Leistung einer Volkswirtschaft meist anhand des technologischen Standards der dominierenden Industriezweige definiert. Daher sind die Entwicklung innovativer Technologien und effizienter industrieller Prozesse wichtige Wettbewerbsfaktoren, so dass sowohl öffentliche Einrichtungen als auch Unternehmen sehr stark in die Entwicklung effizienter Verfahren sowie in die Ausbildung von Fachkräften investieren.

Abgesehen von der Automobilindustrie und dem Dienstleistungssektor stellt auch die chemische Industrie eine wichtige Basis der Volkswirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland dar. Viele chemische Prozesse werden auf industrieller Ebene bereits ressourcenschonend und energieeffizient durchgeführt, da der bewusste Umgang mit Rohstoffen sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile hat. Insbesondere im Bereich der Produktion von Grundchemikalien und der Lösungsmittelbereitstellung werden daher geeignete Prozesse häufig miteinander gekoppelt oder ein integratives Energiekonzept verfolgt, bei dem die Abwärme eines Verfahrensschrittes beispielsweise durch Erzeugung von Dampf genutzt wird, um Substanzen in einem anderen Verfahrensschritt aufzuheizen. Dennoch weisen viele Verfahren im Bereich der Feinchemikalien-Herstellung und in der pharmazeutischen Industrie hohe Optimierungspotenziale auf Grund niedriger Ausbeuten bzw. geringer Selektivitäten, aufwändiger Aufarbeitungsprozeduren oder hoher Abfallaufkommen auf.

Seit einigen Jahren rückt daher die Entwicklung kontinuierlicher Prozesse in mikrostrukturierten Prozesseinheiten immer stärker in den Fokus der chemischen Industrie und Forschung. Durch die signifikante Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses ist eine Intensivierung von Wärme- und Massentransport-Prozessen möglich. Darüber hinaus können ebenfalls unkonventionelle Prozessbedingungen, z. B. hohe Drücke, hohe Temperaturen oder hohe Konzentrationen („Neue Prozessfenster“) appliziert werden. Diese Prozessbedingungen sind in etablierten Reaktoren nicht oder nur mit hohem apparativen Aufwand handhabbar und stellen insbesondere bei dem Einsatz explosiver Substanzen enorme Sicherheitsrisiken dar. In mikrostrukturierten Verfahrenseinheiten ist jedoch angesichts der geringen internen Volumina eine sicherere Anwendung dieser Prozessregime möglich als in herkömmlichen Reaktoren. Auf diese Weise könnten die Selektivitäten und damit die Ausbeuten der Zielprodukte gesteigert und die Aufarbeitung bzw. Produkttrennung erleichtert werden. Die damit verbundene effizientere Ressourcennutzung trägt sowohl zu höheren Renditen industriell anwendbarer Prozesse als auch zu einer Reduktion von Umweltbelastungspotenzialen bei. Mit Hilfe der (vereinfachten) ökologischen Bewertung sowie auf Basis von Kostenbewertungen kann sowohl das ökologische als auch das ökonomische

Potenzial dieser Technologie gegenüber konventionellen chemischen Prozessen abgeschätzt werden.

Verschiedene öffentliche Fördermittelgeber haben das Innovationspotenzial der Handhabung harscher Reaktionsbedingungen in mikrostrukturierten Reaktoren erkannt und in ihr Förderprogramm aufgenommen. Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) förderte acht Projekte aus dem Bereich der Mikroreaktionstechnik im Rahmen des Forschungsclusters *Novel Process Windows*, deren Synthesebedingungen auf neue Prozessfenster fokussiert waren. Ziel dieser Projekte war die Entwicklung umweltfreundlicher Prozesse mit industrieller Relevanz. Auch die Europäische Union fördert derzeit verschiedene Projekte auf dem Gebiet der Prozessintensivierung mittels Mikroreaktionstechnik, bei denen bereits konkrete Reaktionsbeispiele aus der Industrie interdisziplinär und auf europäischer Ebene optimiert werden sollen (z. B. CoPIRIDE, CP-IP 228853-2; POLYCAT, CP-IP 246095-2).

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der Methode der vereinfachten ökologischen Bewertung drei verschiedene Forschungsprojekte aus dem Bereich der Prozessintensivierung durch den Einsatz der Mikroreaktionstechnik entwicklungs- begleitend bewertet. Diese Projekte wurden von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt über einen Zeitraum von 2,5 bis 3 Jahren finanziell unterstützt.

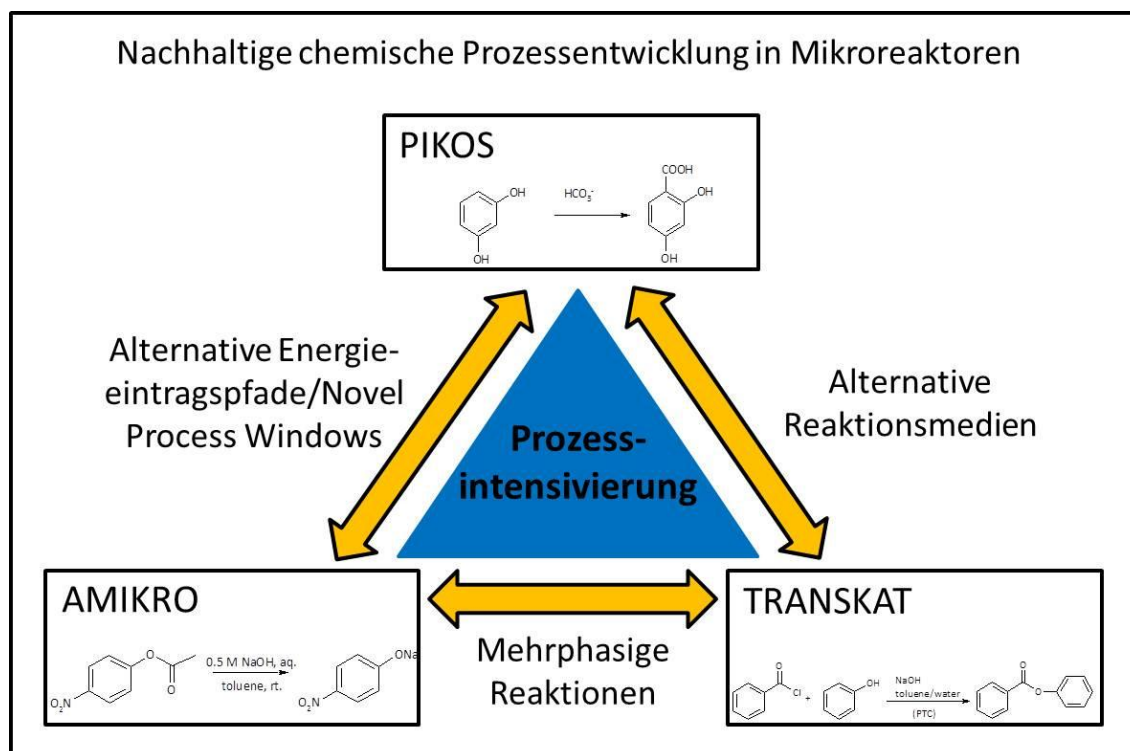


Abbildung 1: Grafische Darstellung der inhaltlichen Zusammenhänge zwischen den bewerteten Projekten

Dabei wurden einerseits in den Projekten PIKOS und AMIKRO, die in das DBU-Forschungscluster *Novel Process Windows* eingebunden waren, alternative Energieeintragspfade sowie extreme Reaktionsbedingungen gewählt. Andererseits wurden

u. a. ionische Flüssigkeiten als alternative Reaktionsmedien in den Projekten PIKOS und TRANSKAT eingesetzt (Abbildung 1). In TRANSKAT und AMIKRO wurden mehrphasige Reaktionen in mikrostrukturierten Reaktoren untersucht, bei denen die Größe der Phasengrenzfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsausbeute hat. Die untersuchten Prozesse befanden sich in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. So wurde in AMIKRO ein Nachweis der prinzipiellen Anwendbarkeit von Ultraschall-Energie zur Erhöhung der Phasengrenzfläche angestrebt (*proof of principle*), während in TRANSKAT und PIKOS neben der Prozessentwicklung auch eine Überführung in den Pilotmaßstab im Fokus der Untersuchungen stand.

Im Rahmen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung zur Entscheidungsunterstützung in frühen Prozessentwicklungsstadien wurde auf bestehende Methoden zurückgegriffen und verschiedene Ansätze miteinander kombiniert. Der Schwerpunkt der ökobilanziellen Untersuchungen lag dabei auf dem Vergleich verschiedener Verfahrensalternativen und der Unterstützung von Entscheidungen im Laufe der Prozessentwicklung. Auf diese Weise wurde die zielgerichtete Entwicklung ökologisch günstiger Prozesse mit industrieller Relevanz angestrebt. Die experimentellen Ergebnisse wurden dabei jeweils von Projektpartnern erzielt und im Rahmen der bestehenden Kooperationen an das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie zur ökologischen Bewertung übermittelt. Die zahlreichen Datenlücken, die in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien inhärent sind, stellten die forschungsbegleitende Bewertung vor verschiedene Herausforderungen, für die eine standardisierte Herangehensweise erarbeitet wurde. Darüber hinaus wurden, wenn möglich, aus der Vielzahl unterschiedlicher Problemstellungen innerhalb der einzelnen Projekte allgemeine Aussagen zur ökologischen Vorteilhaftigkeit der Mikroverfahrenstechnik abgeleitet.

2 Überblick über den Stand der Forschung

Die Industrialisierung ab der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts sowie der Aufschwung der chemischen Industrie nach dem zweiten Weltkrieg haben weltweit zu höheren Lebensstandards geführt. Allerdings entwickelte sich insbesondere in technisierten Ländern ab Mitte der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts ein Bewusstsein, dass die intensive Nutzung natürlicher Ressourcen und unkontrollierte Emission von Schadstoffen durch industrielle Prozesse zu einer Belastung der natürlichen Umwelt oder gar zu einem vermehrten Auftreten von Naturkatastrophen führen können.^[1] In Anbetracht der Zunahme von Chemieunfällen, wie z. B. dem Seveso-Unglück in Italien 1976, bei dem eine unbekannte Menge an 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (Dioxin) freigesetzt wurde und Pflanzen sowie Böden der Umgebung vergiftete, sowie angesichts der wachsenden Armut und der Zunahme humanitärer Missstände in Entwicklungsländern, die u. a. aus der exzessiven Nutzung und Umnutzung von Böden resultierten, wurde 1983 von den Vereinten Nationen die Weltkommission für Umwelt und Entwicklung einberufen. Den Vorsitz hatte die norwegische Ministerpräsidentin Gro Harlem Brundtland inne. 1987 wurde auf Basis dieses Treffens der so genannte Brundtland-Report veröffentlicht, der zur Ableitung von Perspektiven für eine langfristige und tragfähige Entwicklung der Weltbevölkerung verfasst wurde.^[2]

2.1 Nachhaltigkeitskriterien und ihre Bewertung

Erstmals urkundlich erwähnt wurde der Begriff der Nachhaltigkeit durch den sächsischen Oberberghauptmann Hannß Carl von Carlowitz. Unter diesem Begriff wurde eine Maxime in der Forstwirtschaft definiert, durch die nur so viel Holz genutzt werden sollte, wie durch die Aufforstung von Waldflächen in gleicher Zeit wieder nachwachsen kann.^[3]

Im Brundtland-Bericht wurde der Begriff jedoch weiter gefasst. Hiernach ist Nachhaltigkeit ein Grundsatz, nach dem die Bedürfnisse der heutigen Generation befriedigt werden sollen, ohne jedoch die Möglichkeiten späterer Generationen zur Befriedigung ihrer eigenen Bedürfnisse einzuschränken. Dabei sollen nicht nur humanitäre oder soziale Gegebenheiten berücksichtigt werden, sondern auch die ökologischen und ökonomischen Bedürfnisse heutiger und zukünftiger Generationen Beachtung finden.^[2] Auf diesen Prinzipien beruht schließlich das Drei-Säulen-Modell der Nachhaltigkeit, bei der Ökologie, Ökonomie und Soziales gleichberechtigt zur Gewährleistung einer nachhaltigen Entwicklung beitragen sollen.

In der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung in Rio de Janeiro 1992 wurden verschiedene Grundsätze verabschiedet, die die gemeinsamen Ziele zur Umsetzung des Gedankens der Nachhaltigkeit näher beschreiben.^[4] Hierin wurden neben der Fokussierung auf den Menschen (Grundsatz 1) und den Umweltschutz (Grundsatz 4) auch die Globalisierung der Weltwirtschaft (Grundsatz 12) und gegenseitige Hilfe bei Naturkatastrophen (Grundsatz 18) sowie die Selbst-

bestimmung von Frauen (Grundsatz 20) hervorgehoben. Auf dieser Konferenz wurde mit der Agenda 21 ein weltweiter Maßnahmenkatalog für eine weltweite nachhaltige Entwicklung beschlossen.^[5] In diesem Maßnahmenkatalog werden neben wirtschafts-politischen und sozialen Zielsetzungen u. a. auch Handlungsempfehlungen für die Erhaltung der biologischen Vielfalt, dem umweltverträglichen Umgang mit Chemikalien sowie zur Abfallvermeidung und der Wiederverwendung von Abfallstoffen als Ressourcen vorgestellt. Insbesondere im Rahmen der ökologischen Nachhaltigkeit werden in der Agenda 21 die Einführung einer präzisen Messgröße sowie die Entwicklung von umweltökonomischen Gesamtrechnungen gefordert.

Wie können die weltweiten Anstrengungen um eine nachhaltige Entwicklung quantifiziert und bewertet werden?

Die ersten ökologischen Nachhaltigkeitsbewertungen wurden in den späten 1960er und 1970er Jahren zum Vergleich verschiedener Verpackungsalternativen und Verbrauchsgüter erstellt.^[6] Seit dieser Zeit wurden viele Initiativen und Workshops zur Entwicklung und Vereinheitlichung der Methoden gegründet. Eine Standardisierung erfolgte schließlich mit den international gültigen Normen DIN EN ISO 14040^[7] und 14044^[8]. Dieser Zweig der Nachhaltigkeitsbewertung ist bisher am weitesten entwickelt. Eine nähere Beschreibung verschiedener Methoden und Einordnung ihrer jeweiligen Anwendungsfelder erfolgt in Abschnitt 2.2.

Im Rahmen der Bewertung ökonomischer Faktoren wurde die Methodik der Lebenszykluskostenanalyse analog der ökologischen Bewertung vorgeschlagen. Durch eine Kombination beider Methoden können häufig ähnliche Bewertungsschwerpunkte identifiziert werden, allerdings zeigen sich teilweise auch starke Unterschiede, z. B. trägt der Energiebedarf eines Prozesses deutlich zu dessen Treibhauspotenzial bei, andererseits sind die Kosten hierfür sehr gering.^[9] Grundsätzlich können drei Stufen der Lebenszykluskostenanalyse unterschieden werden: konventionelle, ökologische und soziale. Diese Stufen unterscheiden sich in der zunehmenden Integration externer Kosten.^[9] Eine große Verbreitung fand die Lebenszykluskostenanalyse erstmals in den 1970er Jahren, als neben den Herstellkosten auch die Nutzungs- und Entsorgungskosten hochpreisiger Investitionen im öffentlichen Bereich Berücksichtigung fanden, z. B. bei Gebäuden, Energiebereitstellungssystemen, Transportmitteln aber auch für Waffensysteme und militärische Ausstattung.^[9] Infolge der intensiven Bemühungen um eine standardisierte Methodenentwicklung, trat 2005 die Norm DIN EN 60300-3-3^[10] zur international gültigen Standardisierung der Lebenszykluskostenanalyse in Kraft, die auf nationaler Ebene durch die VDI-Richtlinie 2884^[11] ergänzt wurde.

Der Einbezug sozialer Aspekte im Rahmen einer Lebenswegbetrachtung ist noch ein sehr junger Bereich der Nachhaltigkeitsbewertung von Produkten und Verfahren, der angesichts der Komplexität der Fragestellungen schwierig zu handhaben ist. Aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet zeigen, dass die Prinzipien und Rahmenbedingungen der Ökobilanzierung entsprechend der ISO-Normen DIN EN ISO 14040 und 14044

grundsätzlich auf die Bewertung der sozialen Gesichtspunkte angewendet werden können. Allerdings stellt die Verknüpfung der Ergebnisse mit einer Prozesseinheit als Bezugsgröße häufig selbst bei quantifizierbaren Bewertungsindikatoren eine Herausforderung dar.^[12] Die Entwicklung von Methoden und die Festlegung allgemein akzeptierter Bewertungsindikatoren sind somit anspruchsvolle Aufgaben, die eine Etablierung der Sozial-Bilanz (S-LCA – Social Life Cycle Assessment) erschweren.^[13] Die mit der Stilllegung eines Prozesses oder der Einstellung der Produktion eines Gutes verbundenen sozialen Auswirkungen können exemplarisch mit der Anzahl der daraus resultierenden Arbeitslosen quantifiziert werden. Jedoch hat die Arbeitslosigkeit weitere soziale Folgen, wie z. B. negative Auswirkungen auf die physische und mentale Gesundheit, erhöhte Armut und Zunahme sozialer Konflikte sowie eine erhöhte Kriminalität.^[14] Andererseits kann die Arbeitslosigkeit infolge der Einstellung der Produktion eines Gutes durch die vermehrte Produktion eines anderen Gutes ggf. teilweise kompensiert werden. Auf diese Weise kann aus einer einfach zu quantifizierenden Kennzahl ein komplexer Ursache-Wirkungs-Mechanismus folgen, der eine genaue Definition des Bewertungsrahmens erfordert. Eine weitere Gruppe von Bewertungsindikatoren ist die Beachtung oder Verletzung von Arbeitnehmerrechten.^[15] Neben der Bewertung bzw. Quantifizierung der einzelnen Rechte stellt hier die Datenbasis eine weitere Herausforderung dar, da für die Bewertung eine Aussagebereitschaft der zu bewertenden Unternehmen erforderlich ist. Auf diese Weise sind nur moderate Arbeitnehmerrechts-Verletzungen mit angemessenem Aufwand erfassbar und schwerwiegende Missachtungen können durch direkte Befragung nicht aufgedeckt werden.

Basierend auf dem Drei-Säulen-Modell der Nachhaltigkeit wurden verschiedene ganzheitliche Bewertungsansätze vorgeschlagen, in denen sowohl ökologische, ökonomische und soziale Aspekte von Produkten und Verfahren berücksichtigt werden können. So schlugen Guinée *et al.* das ganzheitliche Rahmenwerk des Life Cycle Sustainability Assessments (LCSA)^[6] vor, bei dem die verschiedenen Bewertungsverfahren nicht zu einer Gesamtmethodik zusammengefasst werden, sondern komplementär zur Erörterung spezifischer Fragestellungen innerhalb der Produktionskette eingesetzt werden können.

Einen ähnlichen Ansatz stellen das Lebenszyklusmanagement (LCM)^[16, 17] sowie die Berichterstattung im Rahmen der *Triple-Bottom-Line*-Bewertung (TBL-Bewertung) dar.^[12] Der Begriff „*Triple Bottom Line*“ wurde von Elkington^[18] eingeführt und stellt einen Anspruch an Unternehmen dar, in der öffentlichen Berichterstattung nicht nur konventionell die Wirtschaftskraft des Unternehmens darzustellen, sondern auch ökologische und soziale Gesichtspunkte in die Rechnungslegung zu integrieren. Durch die *Global Reporting Initiative* (GRI) wurden Richtlinien erstellt, die die Nachhaltigkeitsberichterstattung im Rahmen der *Triple-Bottom-Line*-Bewertung weltweit vereinheitlichen sollen. Die kommerzielle Software „bottomline“³^[19] ermöglicht mit vergleichsweise geringem Aufwand eine *Triple-Bottom-Line*-Bewertung auf Basis bereits imple-

mentierter Kostenberechnungen sowie anhand weiterer unternehmensspezifischer Informationen.^[20] Allerdings werden insbesondere zwei Aspekte der Berichterstattung von Archel *et al.*^[21] als kritisch eingestuft:

- Freiwilligkeit der Berichterstattung, so dass die Motivation zur Berichterstattung nicht offensichtlich ist und
- Geringe Qualität, da sensible Informationen und komplexe Zusammenhänge aus der Berichterstattung ausgeklammert werden.

Ein weiteres wesentliches Problem bei der *Triple-Bottom-Line-Analyse* stellt die Definition von Systemgrenzen dar, da insbesondere auch soziale Aspekte in den Vorketten eines Verfahrens oder Produktes in die Bewertung einbezogen werden sollten. Hier könnten Konsolidierungsansätze, die aus der ökonomischen Berichterstattung bekannt sind, herangezogen werden.^[21] Dies schließt die Differenzierung zwischen direkten und indirekten Effekten ein, bei der andererseits eine Doppel-erfassung vermieden werden sollte.^[20]

Verschiedene Unternehmen haben die ganzheitliche Nachhaltigkeitsbewertung bereits adaptiert. So wurde von der BASF AG die Analysenmethode SEEBALANCE[®] entwickelt.^[22] Diese Methode stellt eine Erweiterung der ebenfalls von der BASF AG vorgestellten Ökoeffizienz-Analyse um die Komponente der sozialen Bewertung dar (Abbildung 2).

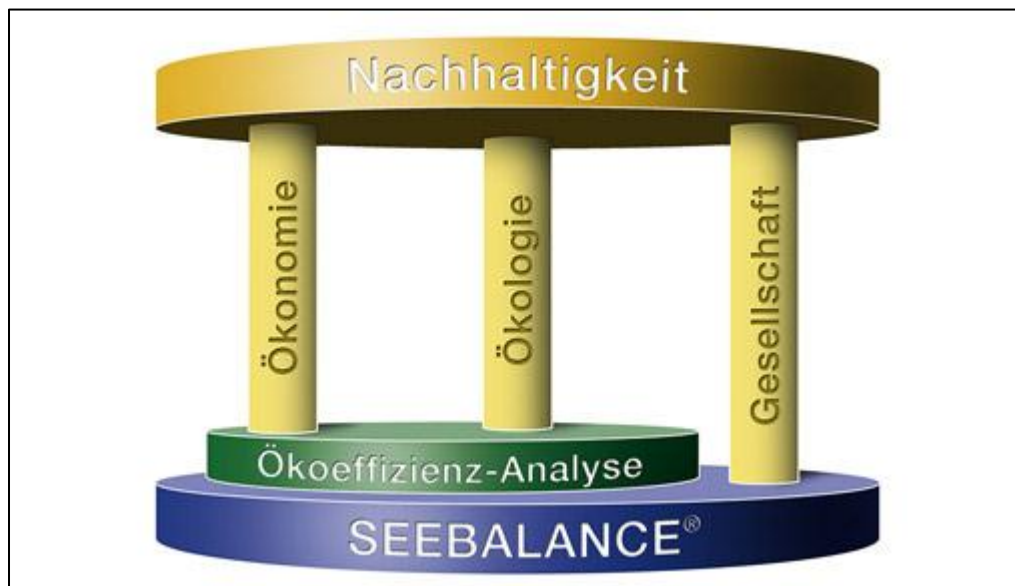


Abbildung 2: Von der BASF AG entwickelte Analysenmethoden zur Bewertung der Nachhaltigkeit chemischer Prozesse^[22]

Die Bewertungsindizes *FTSE4Good*^[23] und *Dow Jones Sustainability Index*^[24] sollen darüber hinaus vor allem Investoren bei der Auswahl von Unternehmen dienen, die den Nachhaltigkeitsgedanken in ihr Managementsystem aufgenommen haben. Häufig werden dabei jedoch nur die im jeweiligen Index gelisteten Unternehmen sowie deren Zulieferketten bewertet. Eine produktionsbezogene Evaluierung unter Lebensweg-

Gesichtspunkten, d. h. unter Berücksichtigung von nachgelagerten Prozessschritten, erfolgt dabei nicht. ^[25, 26]

2.2 Entwicklung von Kennzahlen und Methoden zur Bewertung der ökologischen Nachhaltigkeit chemischer Produkte und Verfahren

In diesem Kapitel wird zunächst ein allgemeiner Überblick über ökologische Bewertungsverfahren sowie Bewertungssysteme in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien gegeben. Anschließend werden Strategien zum Umgang mit Bewertungsunsicherheiten und Datenlücken vorgestellt, bevor schließlich Möglichkeiten zur ökonomischen Bewertung beschrieben werden.

2.2.1 Methoden zur ökologischen Bewertung von Prozessen und Produkten

Zur Implementierung des Nachhaltigkeitsansatzes in chemische Prozesse wurden verschiedene Methoden zur ökologischen Bewertung von Produkten und Prozessen entwickelt. Einfache ökologische Betrachtungen können bereits anhand von Energiebilanzen ^[27] und Materialflussanalysen ^[28] bzw. mit Hilfe von Reaktionskennzahlen wie der Atomökonomie (AE) nach Trost ^[29] oder dem Umweltfaktor (E-Faktor) nach Sheldon *et al.* ^[30] vorgenommen werden. Andraos kombinierte beide Faktoren und postulierte somit einen Grenzwert für ökologische Prozesse von $\alpha = 0,618$, d. h. 61,8 % der Eduktatome sollten im Produkt enthalten sein bzw. darf pro kg Produkt nur 0,618 kg Abfall produziert werden. ^[31] Da bei der Definition des E-Faktors die Art des Prozessabfalls keine Berücksichtigung findet, wurde von Sheldon zusätzlich der sogenannte Umwelt-Quotient (EQ) eingeführt, um dem Umweltbelastungspotenzial der Abfallstoffe besser Rechnung zu tragen. ^[32]

Häufig erfolgt die ökologische Bewertung von Prozessen auf Basis von Toxizitäten der eingesetzten Chemikalien, die zu einer Gesamtoxizität zusammengefasst werden. Hossain *et al.* berücksichtigen neben den Toxizitäten der verwendeten Substanzen zusätzliche die chemische Anlage sowie die Systemumgebung mit Hilfe der Methode „E-Green“. ^[33]

Ein anderer Ansatz ist die Monetarisierung von Stoffströmen, die auf Input-Output-Preisrelationen beruhen. ^[34] Hierbei wird das System in einzelne Sektoren unterteilt und eine Verbindung der Sektoren erfolgt durch Geld- bzw. Material- und Dienstleistungsflüsse. Auf diese Weise können die Auswirkungen eines Stoffstromes auf das gesamte System anhand ökonomischer Zusammenhänge abgeleitet werden. Allerdings setzt diese Methode eine homogene Preisstruktur voraus, die in der Realität häufig nicht gegeben ist. Auch die Kosten-Nutzen-Analyse dient der Bewertung von Prozessen oder Produkten. ^[35] Hierbei werden alle in die Bewertung einfließenden Eigenschaften monetarisiert und die Alternative mit dem höchsten Nettowert sollte präferiert werden. Allerdings können ökologische und soziale Charakteristika häufig nicht in Geldeinheiten ausgedrückt werden. Weiterhin können ökonomische und ökologische Bewertungsverfahren sehr unterschiedliche Resultate aufweisen, so dass

häufig eine simultane Bewertung beider Kriterien statt der alleinigen Berücksichtigung von monetären Aspekten vorgeschlagen wird (siehe auch Abschnitt 2.2.5).^[36]

Weiterhin schlugen Baral und Bakshi vor, die Exergieanalyse für eine energetische Renditebetrachtung für verschiedene Kraftstoffe heranzuziehen.^[37] In dieser Studie wurde für fossile Brennstoffe eine direkte Korrelation zwischen Energiebetrachtung und energetischer Rendite gefunden. Für biobasierte Kraftstoffe empfehlen die Autoren jedoch den Rückgriff auf exergetische Analysen unter Berücksichtigung der Energiequalität. Die Durchführung einer exergetischen Ökobilanz schlugen auch Cornelissen und Hirs^[38] vor, bei der der Abbau natürlicher Ressourcen (z. B. auch Mineralien) fokussiert wird. Exergie ist als die potenzielle Arbeit eines Materials oder einer Form von Energie in Beziehung zur jeweiligen Umgebung definiert, die aus reversiblen Prozessen resultiert. Durch Identifizierung von Irreversibilitäten können mit dieser Methode ineffiziente Nutzungen bzw. der Verbrauch an natürlichen Ressourcen identifiziert werden.

Die Summation der Treibhausgas-Emissionen über den Herstellungsprozess eines Produktes wird durch den so genannten ökologischen Fußabdruck (carbon footprint) quantifiziert.^[39] Der Ausweis dieser Kenngröße für Verbrauchsgüter soll Konsumenten eine bewusste Entscheidung für ökologisch vorteilhafte Produkte ermöglichen. Allerdings gibt es bisher keinen Konsens über die Ermittlung des ökologischen Fußabdrucks, so dass eine valide Vergleichbarkeit auf Grund möglicher Inkonsistenzen derzeit noch nicht gegeben ist.

Sofern die Optimierung einzelner Prozessstufen betrachtet werden soll, konzentrieren sich einige Bewertungsmethoden weiterhin auf die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. durch Kombination der EHS-Methode nach Koller *et al.*^[40] zur Gefährdungsbeurteilung mit einer Lebenswegbetrachtung der jeweiligen Lösungsmittelalternativen.^[41] Die umfassendste Methode zur Bewertung eines Prozesses stellt jedoch die Ökobilanzierung dar, die eine Gesamtanalyse des betrachteten Systems beinhaltet und somit eine Sub-Optimierung durch Problemverlagerung in andere Prozessstufen vermeidet.^[42] In den Normen DIN EN ISO 14040^[7] und 14044^[8] wurde das Verfahren zur Durchführung von Ökobilanzen international verbindlich festgelegt. Entsprechend dieser Normen wird die Erstellung einer Ökobilanzierung in vier Phasen untergliedert. In der ersten Phase werden der Untersuchungsgegenstand sowie der Bilanzierungsrahmen festgelegt und die funktionelle Einheit definiert. Der Bilanzierungsrahmen wird durch die räumlichen und zeitlichen Systemgrenzen beschrieben. Daran schließt sich die Erstellung der Sachbilanz an, bei der alle Stoff- und Energieströme innerhalb der zuvor festgelegten Systemgrenzen erfasst und auf die gewählte funktionelle Einheit bezogen werden. Im dritten Schritt werden die mit dem System verbundenen Umweltbelastungspotenziale abgeschätzt und schließlich in der letzten Phase kategorisiert, gruppiert und interpretiert.

Bezüglich der Wahl der Bewertungsmethode zur Durchführung der Wirkungsabschätzung gibt es keine klare Regelung. Grundsätzlich können zwei Arten von Wirkungsindikatoren unterschieden werden:

- 1) *Midpoint*-Indikatoren, d. h. das Umweltbelastungspotenzial wird in verschiedene Wirkkategorien unterteilt und jede Wirkkategorie wird in der Ökobilanz separat ausgewertet. Die Bewertung beruht auf der Beschreibung von Ursache-Wirkungs-Mechanismen. Hierzu zählen die Methoden CML 2001^[43], TRACI^[44], LUCAS^[45] sowie EDIP2003^[46].
- 2) *Endpoint*-Indikatoren, in denen das Ökobilanz-Ergebnis in einer einzelnen Kennzahl zusammengefasst wird, die den tatsächlich verursachten Schaden widerspiegelt. Wichtigster Vertreter ist hierbei der Eco-indicator 99^[47].

Eine Harmonisierung beider Indikatorarten wurde in der Wirkungsabschätzungsmethode ReCiPe angestrebt.^[48] In dieser Methode werden sowohl 18 *Midpoint*-Indikatoren als auch drei *Endpoint*-Indikatoren unterschieden. Die *Midpoint*-Indikatoren sind dabei dem Bewertungssystem CML 2001^[43] entlehnt, während die *Endpoint*-Indikatoren Schädigung der menschlichen Gesundheit, Schädigung der Ökosystem-Vielfalt sowie Schädigung der Ressourcenverfügbarkeit auf der Methode des Eco-Indicator 99^[47] beruhen.

Darüber hinaus wurden verschiedene Studien im Bereich der Methodenentwicklung bezüglich der Allokation zur Bewertung von Mehr-Produkt-Prozessen, z. B. der Ölraffination^[49], sowie Methoden bezüglich der Auswertung^[50] bzw. der Kombination mit der Risikobewertung^[51, 52] durchgeführt. Weiterhin sind in der Literatur Ansätze zur Verfeinerung der Wirkungsabschätzung auf Basis von *Midpoint*-Indikatoren zu finden. So wurden bisher die schädlichen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit ausschließlich durch die Exposition im Außenbereich bewertet. In geschlossenen Räumen ist das Verdünnungsvolumen für toxische Substanzen jedoch viel geringer und es muss ein komplexes Zusammenwirken von Emissions- und Adsorptionsmechanismen berücksichtigt werden.^[53] In der USEtox-Datenbank, die als transparente Methode zur Abschätzung von Toxizitätsfaktoren für die Umwelt sowie die menschliche Gesundheit entwickelt wurde, wird daher auch die Modellierung von Humantoxizitätsfaktoren für die Innenraum-Exposition angestrebt.^[54, 55]

2.2.2 Einsatz ökologischer Bewertungsmethoden in frühen Prozessentwicklungsstadien

Häufig werden Ökobilanzen für bereits etablierte Prozesse oder im Anschluss an die Entwicklung eines neuen Verfahrens erstellt, da der Einfluss von Entwicklungs- und Design-Phasen auf das Umweltbelastungspotenzial eines Verfahrens als gering eingestuft wird.^[56] Allerdings sind die Entscheidungen, die in diesen Entwicklungsstadien getroffen werden, häufig von großer Bedeutung, da die Wahl einer möglichen Prozessroute auch die mit dem Prozess verbundenen Umweltbelastungen manifestiert.^[57, 58] Bis zu 60 % der späteren ökonomischen und ökologischen Folgen eines

Prozesses werden in frühen Prozessentwicklungsphasen festgelegt^[59] und eine nachträgliche Reduktion der Umweltbelastungen durch additive Umweltschutz-Maßnahmen (*end-of-pipe*-Lösungen), wie Abluft- und Abwasserbehandlungsanlagen, ist häufig mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden^[57]. Trotz der Datenlücken und Datenunsicherheiten, die in frühen Entwicklungsphasen auftreten, ist die frühzeitige Berücksichtigung von ökologischen und ökonomischen Bewertungsverfahren somit von immenser Bedeutung für neu entwickelte Technologien.^[60]

Wie können Prozesse in frühen Entwicklungsstadien trotz Datenlücken verlässlich bewertet werden?

In frühen Prozess- und Entwicklungsphasen liegen detaillierte Verfahrensdaten zur ökobilanziellen Betrachtung oftmals nicht in ausreichendem Maße vor, so dass verschiedene Methoden zur ökologischen Bewertung entwickelt wurden. Eine qualitative Bewertung der Prozesse in frühen Entwicklungsstadien kann bereits anhand der 12 Prinzipien grüner Chemie nach Anastas und Warner^[61, 62] vorgenommen werden, die von Anastas und Zimmerman^[63] um weitere 12 Prinzipien zur Anwendung auf eine grüne Prozessführung erweitert wurden.

Ausgehend von einer Stoffbilanz kann eine erste Bewertung mit Hilfe einer ABC-Analyse durchgeführt werden, bei der alle Substanzen mit einem hohen Umweltgefährdungspotenzial (z. B. Toxizität) mit A und Stoffe mit geringem Umweltbelastungspotenzial mit C klassifiziert werden.^[57] Weiterhin können qualitative Bewertungen mit Hilfe der so genannten ERPA-Methode (Environmentally Responsible Product Assessment) erfolgen, bei der eine 5x5-Matrix erstellt wird, die in einer Dimension die betrachteten Lebenszyklusphasen und in der anderen Dimension deren ökologische Relevanz bzw. eine Wirkkategorie repräsentiert.^[64, 65] Jedem Matrixelement wird ein Indexwert von 0 bis 4 (4 – niedrigstes Umweltwirkpotenzial) zugewiesen, so dass anschließend eine Summation der Indexwerte erfolgen kann. Zusätzlich werden Wichtungsfaktoren eingeführt, die einerseits die Unterschiede in den Lebenszyklusabschnitten widerspiegeln und ggf. intuitiv ermittelt werden können und die andererseits Abweichungen in der Bedeutung der Umweltbelastungspotenziale berücksichtigen.^[66]

Auch die MECO-Methode^[65] ist ein qualitatives Verfahren zur Bewertung der ökologischen Vorteilhaftigkeit eines Prozesses, die bereits in frühen Entwicklungsstadien eingesetzt werden kann. Hierbei wird zunächst eine Tabelle erstellt, die in einer Dimension die Lebenszyklusphasen abbildet und in der anderen Dimension die Bereiche Materialien, Energie, Chemikalien sowie andere (Informationen) enthält, von der die Methode auch ihren Namen ableitet. Die Tabellen-Elemente können im Anschluss daran qualitativ bewertet werden, so dass diese Methode auch als Grundlage für detailliertere Ökobilanzen dienen kann.

Darüber hinaus ist die Ableitung von Umweltbelastungspotenzialen anhand struktureller Eigenschaften der untersuchten Substanzen denkbar. So leiteten Crutzen *et al.*^[67] einen erhöhten Treibhauseffekt für Biokraftstoffe auf Rapsbasis gegenüber petrochemischen Kraftstoffen anhand der aufgenommenen Menge an Stickstoff aus Pflanzendüngern ab, die schließlich bei der Verwendung als Kraftstoff zu Lachgas-Emissionen führen, deren Treibhauspotenzial höher ist als das von Kohlendioxid. Mit Hilfe von Molekül-Struktur-basierten Modellen ist insbesondere für komplexe Chemikalien eine valide Aussage über den Energiebedarf für die Herstellung dieser Substanzen realisierbar.^[68] Weiterhin konnte für neue Materialien gezeigt werden, dass die Zuordnung zu einer bestimmten Materialkategorie (Glas und Keramik, eisenhaltige Metalle, nicht-eisenhaltige Metalle, Papier und Pappe, Kunststoffe, Holz) angesichts ähnlicher Gruppeneigenschaften bereits eine einfache Abschätzung des Umweltbelastungspotenzials des betrachteten Produktes ermöglicht.^[69] Eine Berücksichtigung von Energien erfolgt bei diesem Modell jedoch nicht.

Detailliertere Bewertungen sind durch quantitative Analysenmethoden zugänglich. So schlugen Fleischer und Schmidt die iterative Bewertungsmethode euroMat^[59] vor, bei der im ersten Schritt eine *Screening*-Ökobilanz zur Modellierung des Energie- und Materialverbrauchs sowie zur Identifikation von Schlüsselsubstanzen (hohe Quantität und/oder hohe Toxizität) mit Hilfe einer ABC-Analyse erstellt wird, um so Schwerpunkte für die nachfolgende Betrachtung herauszuarbeiten. Der nächste Schritt beinhaltet eine Quantifizierung des Energieverbrauchs sowie des Materialverbrauchs durch eine ABC/XYZ-Analyse (X – hoher Verbrauch, Z – geringer Verbrauch). Durch Ergänzung weiterer Verfahrensdaten nimmt der Detaillierungsgrad dieser Methode schließlich kontinuierlich zu. Ein weiterer Ansatz ist das MIPS-Konzept (*material input per unit service*), in dem die fünf Materialkategorien biotische und abiotische Materialien, Erdbewegungen, Wasser und Luft quantitativ bewertet werden und dessen Ziel eine maximale Ressourcenausnutzung ist.^[70]

Gesundheits- und Sicherheitsaspekte werden neben ökologischen Effekten ebenfalls in der so genannte EHS-Methode von Koller *et al.* berücksichtigt.^[40] Eine Verknüpfung von ökonomischer und ökologischer Bewertung in frühen Prozessentwicklungsstadien wurde von Hoffmann *et al.*^[71] vorgenommen, bei der nach der Festlegung des Untersuchungsrahmens und der Modellierung verschiedener möglicher Verfahrensalternativen eine ökonomische Analyse mit Hilfe der Kennzahl TAPPS (*total annualized profit per service unit*) und die ökologische Bewertung anhand aggregierter Indikatoren, wie z. B. Eco-indicator oder MIPS, durchgeführt wird. Ein weiterer Bewertungsansatz, in dem neben ökologischen Aspekten auch eine ökonomische Betrachtung in frühe Prozessentwicklungsstadien implementiert werden kann, stellt die ECO-Methode^[72, 73] dar, mit der ein Prozess anhand der Indikatoren Energiefaktor (EF), Risiken für Umwelt und Gesundheit (EHF) sowie dem Kostenfaktor (KF) bewertet wird. Von Hungerbühler *et al.* wurde ebenfalls ein 4-stufiger Algorithmus entwickelt, mit dem verschiedene Prozessrouten zur Synthese eines Produktes miteinander

verglichen werden können.^[74] Die Prozessbewertung beruht dabei zunächst auf der Reaktionsstöchiometrie der alternativen Prozessrouten, die anschließend durch Massen- und Energiebilanzen verfeinert werden. Daraufhin wird der Gesamtprozess mit Hilfe einer Prozesssimulationssoftware modelliert und schließlich die ökologisch günstigsten Prozessalternativen detailliert bewertet. In diesem Bewertungsverfahren wurde der Energie-Verlust-Index ELI bzw. Energieindex EI^[75] zur Abschätzung der Prozessenergie basierend auf realen Daten vorgestellt. Zur Ermittlung dieser Kenngröße sollten mindestens fünf Prozess-Informationen vorliegen: Konzentration von Wasser am Reaktorausgang, Konzentration des Produktes am Reaktorausgang, kleinste absolute Differenz der Siedepunkte, Massenverlust während der Reaktion sowie die Standardreaktionsenthalpie. Diese Daten werden im Bereich 0 bis 1 skaliert und zum Energieindex summiert.

Die hier vorgestellten Methoden zur ökologischen (und ökonomischen) Bewertung von Prozessen im Forschungs- und Entwicklungs-Stadium (F & E) stellen Variationen einer vereinfachten Ökobilanz (SLCA) dar. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Prozess-Ökobilanzen horizontal zu beschränken, d. h. bestimmte Prozessstufen werden von der Bewertung ausgeschlossen.^[56] Allerdings können hierbei Problemverschiebungen auftreten, so dass eine vertikale Vereinfachung der Ökobilanz meist vorteilhafter ist, da hierbei alle Prozessstufen betrachtet werden, jedoch mit einem geringeren Detaillierungsgrad. Als weitere Methoden stellen Rebitzer *et al.*^[56] einfache Input/Output-Bilanzen sowie Hybrid-Ökobilanzen vor, bei denen detaillierte Verfahrensdaten durch generische Daten ergänzt werden. Die Gesellschaft für Umwelttoxikologie und Chemie (SETAC) unterscheidet hingegen folgende drei Ansätze zur Erstellung vereinfachter Ökobilanzen^[76]:

- 1) Desimplifizierungsansatz: Hierbei werden in einem *Screening*-Schritt zunächst die Prozessstufen des Hauptprozesses betrachtet und anschließend der Detaillierungsgrad zur Bewertung der Teilprozesse schrittweise erhöht.
- 2) Hierarchischer Ansatz: Alle Prozessschritte werden auf eine sehr oberflächliche Weise betrachtet und die nachfolgenden detaillierteren Betrachtungen konzentrieren sich auf die identifizierten Schwachstellen.
- 3) Weiterhin kann von einer bereits bestehenden Ökobilanz für ein sehr ähnliches Produkt oder von einer Verfahrensbewertung aus einem anderen Land ausgegangen werden und die Schwachstellen mittels *Screening*-Indikatoren identifiziert werden. Anschließend erfolgt eine Bewertung der Schwachstellen mit Hilfe einer für das Produkt bzw. für das Land spezifischen Datenbasis.

Neben Hungerbühler *et al.* präsentierten auch Chen und Shonnard^[36] sowie Azapagic *et al.*^[77] mehrstufige Verfahren zum nachhaltigen Prozessdesign unter Einsatz ökologischer Bewertungsverfahren. Chen und Shonnard schlugen zunächst ein *Screening* der möglichen Prozessrouten sowie einen sukzessiven Ausbau zu einer detaillierteren Methode vor. Hierbei sollte zunächst auf Basis von Prozesssimulationen

verschiedene Prozessalternativen generiert und spezifiziert werden, bevor anhand der erhaltenen Ergebnisse eine ökologische Bewertung durchgeführt wird. Auch Azapagic *et al.* empfehlen vor der Umsetzung eines neu entwickelten Verfahrens eine theoretische Betrachtung und Erörterung des Design-Problems auf Basis von Projektskizze, Vorentwurf und detailliertem Entwurf, der bereits eine umfassende Bewertung der Nachhaltigkeit enthalten sollte.

2.2.3 Softwareentwicklungen für die ökologische Bewertung

Zur Durchführung ökologischer Bewertungsverfahren wurden in den vergangenen Jahren verschiedene kommerzielle und frei verfügbare Programme entwickelt. Unter den kommerziell erhältlichen Software-Programmen haben sich insbesondere in Europa Umberto®^[78], SimaPro^[79] und GaBi^[80] etabliert, die hauptsächlich auf eigene Ökobilanzdatenbanken^[80] oder Ecoinvent®^[81] zurückgreifen.

Eine Abschätzung von (Öko-)Toxizitätspotenzialen auf Basis von US-amerikanischen Toxizitätsfaktoren kann mit Hilfe der Software *P2P* vorgenommen werden, bei der Substanzen entsprechend der Kategorien Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität bzw. Metalle separat klassifiziert werden.^[82] Diese Software enthält eine Datenbank mit 3000 Chemikalien, deren Toxizitätswerte vom Anwender ggf. angepasst werden können, bzw. die um weitere Chemikalien ergänzt werden kann.

Zur Auswahl eines ökologisch günstigen Umgangs mit gebrauchten Lösungsmitteln wurde von Hungerbühler *et al.* die Software *Ecosolvent* entwickelt, die Unternehmen der chemischen Industrie bei der Entscheidung zwischen einer thermischen Entsorgung und der Rückgewinnung der Lösungsmittel mittels Destillation oder Rektifikation unterstützen soll.^[83] Mit Hilfe von *EASEWASTE*, das Ökobilanz-Modelle für verschiedene Abfallentsorgungsalternativen beinhaltet, kann darüber hinaus emissionsbasiert die ökologisch günstigste Entsorgungsalternative für feste Abfälle gewählt werden.^[84, 85]

Eine Software zur ökologischen Bewertung organischer Synthesen im Labormaßstab wurde von Eissen und Metzger entwickelt.^[86] Anhand leicht zugänglicher Substanzdaten können Umweltkennzahlen wie der so genannte Umweltindex, die Atomökonomie sowie die Atomselektivität einer Synthese oder Synthesesequenz ermittelt werden. Für die Analyse werden Informationen wie z. B. der Arbeitsplatzgrenzwert (ehemals MAK-Wert), das Gefahrensymbol, LD₅₀- und LC₅₀-Werte, die Wassergefährdungsklasse etc. sowie die Reaktionsstöchiometrie und die eingesetzten Massen der Ausgangsstoffe benötigt.

2.2.4 Umgang mit Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten

Insbesondere in frühen Bewertungsphasen, aber auch in fortgeschrittenen Forschungs- und Entwicklungsstadien, treten Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten auf, die die Erstellung sowie Interpretation der Bewertung erschweren. Innovative Technologien werden häufig nur auf Basis ihrer Leistung im Labor- und Pilotmaßstab

gemessen und konventionellen Verfahren gegenübergestellt. Die Vorhersage künftiger Umweltbelastungspotenziale einer neuen Technologie auf Basis der Bewertung im Labormaßstab ist stark mit Bewertungsunsicherheiten behaftet.^[87] Oftmals können fehlende Daten bereits durch eine enge Kommunikation zwischen Bewertern und Forschern^[56, 59, 76] bzw. durch detailliertere Analysen^[54] erschlossen werden. Darüber hinaus ist auch die Verwendung gültiger Annahmen zulässig.^[75] Zur Überwindung von Datenlücken wird die Verwendung von generischen Daten^[83, 56] oder von Durchschnittswerten, die auf nationalen Input- und Emissionsdaten beruhen^[88], sowie die Erstellung eines so genannten Ökobilanz-Baumes^[60], bei dem das Endprodukt mit verfügbaren Materialdatensätzen verknüpft wird, vorgeschlagen. Auch Annahmen bzw. Abschätzungen auf Basis ähnlicher Substanzen oder aus Erfahrungswerten sind bei Fehlen detaillierter Prozessdaten möglich.^[34, 60, 76, 89] Eine weitere Methode zur Generierung von Prozessdaten für die ökologische Bewertung besteht in der Prozessmodellierung mit Hilfe einer speziellen Simulationssoftware, wie z. B. CHEMCAD^[90], AspenPlus®^[91] oder Pro/II^[92], auf Basis von Literaturdaten bzw. auf der Grundlage von Stoff- und Energiebilanzen.^[60, 74, 93]

Im Gegensatz zu Datenlücken entstehen Unsicherheiten dann, wenn der genaue Wert einer Information nicht bekannt ist. Hier ist jedoch eine klare Abgrenzung zur Variabilität einer Information vorzunehmen, die auf einer natürlichen Inhomogenität beruht.^[94] Unsicherheiten resultieren hauptsächlich aus der Wahl von Parametern, zeitlichen und räumlichen Variationen, Unterschieden zwischen Sachbilanzquellen und Bewertungszielen, Unsicherheiten der gewählten Modelle sowie Unsicherheiten in den Entscheidungen, die während der Bewertung getroffen wurden.^[95] Eine qualitative Analyse der möglichen Unsicherheiten kann durch den Vergleich der Datenbasis mit Literaturwerten^[96], die Untersuchung der Datenqualität, z. B. durch die Erstellung einer sogenannten Pedigree-Matrix^[97, 98], sowie durch Konsistenzprüfungen^[52] erfolgen. Zur Quantifizierung bieten sich vor allem Szenarien-Analysen^[93] sowie statistische und stochastische Methoden an.^[52, 94]

Neben der Analyse verschiedener Szenarien ist weiterhin die Anwendung von Sensitivitätsanalysen eine weit verbreitete Methode zur Unsicherheitsbewertung. Dabei können einerseits verschiedene Modellstrukturen in Betracht gezogen^[99] oder einzelne relevante Parameter variiert und identifiziert werden^[39, 93, 100, 101], z. B. die Annahme unterschiedlicher Transportentfernungen^[102]. Andererseits können aber auch statistische Verfahren wie ANOVA (Analysis of Variance) Anwendung finden, die modellunabhängig erfolgen können^[103]. Unter den stochastischen Methoden zur Unsicherheitsbewertung ist die Monte-Carlo-Simulation, die auf einer möglichst genauen Einschätzung der Schwankungsbreite des untersuchten Parameters beruht, das am häufigsten angewandte Verfahren.^[93, 95, 96, 99, 104, 105, 106, 107, 108] Da zur Anwendung der herkömmlichen Monte-Carlo-Simulation die Unsicherheitsverteilung der Parameter möglichst genau bekannt sein sollte, schlugen Lo *et al.*^[109] die Abwandlung zur Bayesian-Monte-Carlo-Simulation bzw. zur Markov-Chain-Monte-

Carlo-Simulation vor, bei denen eine Variation der angewandten Verteilungsfunktion durch Einbezug kontextbezogener Informationen erfolgen kann.

2.2.5 Einsatz ökonomischer Bewertungsverfahren

Neben der ökologischen Bewertung von Prozessen ist insbesondere im Vorfeld einer geplanten Markteinführung eine ökonomische Bewertung des neu entwickelten Verfahrens von hoher Bedeutung, um die Konkurrenzfähigkeit zu etablierten Verfahren abschätzen bzw. Optimierungsschwerpunkte identifizieren zu können.^[110, 111] Neben den bereits erwähnten Kennzahlen TAPPS^[71] sowie Kostenfaktor (KF)^[72, 73], die explizit für die Anwendung in frühen Prozessentwicklungsstadien entwickelt wurden, können der Literatur weitere Ansätze entnommen werden, die die ökonomische Bewertung von Prozessen beinhalten.

Ein einfaches Verfahren zur ökonomischen Bewertung ist die Berechnung von variablen und fixen Kosten des untersuchten Systems sowie die Bestimmung der aus dem Produkt erwarteten Einnahmen.^[58] Unter variablen Kosten werden dabei die Kosten zur Bereitstellung von Rohstoffen, die Kosten der Abfallentsorgung, Lohnkosten sowie Transport- und Energiekosten zusammengefasst und auf eine Produkteinheit bezogen. Fixkosten beinhalten (Mikro-)Reaktoren, Pumpen, Ventile, Verbindungselemente, Mess- und Steuerelemente, Installationskosten etc., werden durch die Nutzungsdauer dividiert und zu den jährlichen Instandhaltungs- und Gebäudekosten addiert. Diese reine Kostenanalyse kann schließlich den Kosten für den konventionellen Prozess gegenübergestellt und Optimierungspotenziale daraus abgeleitet werden.^[112]

Darüber hinaus können überschlägige Methoden zur Abschätzung des benötigten Anlagenkapitals angewandt werden.^[113] Peters *et al.*^[114] schlagen hierzu verschiedene Möglichkeiten zur Abschätzung von Kapitalkosten in Abhängigkeit von der jeweiligen Prozessentwicklungsstufe mit zunehmendem Genauigkeitsgrad vor und präsentieren einige Methoden zur Abschätzung von Investitionskosten.

Der von Hungerbühler *et al.*^[74] vorgeschlagene Bewertungsalgorithmus für Prozesse in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien kann ebenfalls durch eine komplementäre ökonomische Bewertung begleitet werden. Hierbei werden zunächst die Rohstoffkosten unter der Annahme von 100 % Ausbeute bzw. im nächsten Schritt auf Basis der realen Ausbeute ermittelt. Anschließend erfolgt die Berechnung der Produktionskosten und in der letzten Stufe erfolgt die Kalkulation des Kapitalwertes auf Basis der Investitionskosten, des jährlichen *Cash Flows*, der Lebensdauer sowie des Abzinsungsfaktors. Die Kapitalwertmethode ist neben der Kostenanalyse eine weitere häufig angewandte Methode zur ökonomischen Bewertung, da sie eine gute Grundlage zum Vergleich von Rentabilitäten darstellt.^[115, 114]

Darüber hinaus stellten Uerdingen *et al.* eine Methode zur Kostenanalyse in frühen Prozessentwicklungsstadien auf Basis von Prozessfluss-Diagrammen vor, die mit Hilfe

einer Prozesssimulationssoftware, wie z. B. Aspen Plus^[91], erstellt werden können.^[116] Anhand des Flussdiagramms kann der Prozess in einzelne Flusspfade unterteilt werden, die anschließend unabhängig voneinander bewertet werden können. Neben den wichtigsten Massen- und Energiebilanzen sollten hierfür jedoch auch die Kosten für Roh- und Hilfsstoffe, die Abfallentsorgung sowie der Verkaufspreis des Produktes bekannt sein.

Häufig wird jedoch die Qualität der zu Grunde liegenden Kostendaten nicht in die Betrachtungen einbezogen.^[117] Dabei sind neben zeitlichen und geografischen Aspekten auch Allokationsprobleme sowie die Definition relevanter Kostenarten und Geheimhaltungsgesichtspunkte bei der Erstellung einer validen Kostenbetrachtung zu berücksichtigen. Zur Einschätzung der Datenqualität bietet sich die bereits in Abschnitt 2.2.4 erwähnte halbquantitative Methode der Pedigree-Matrix an. Im Rahmen ökologischer und ökonomischer Bewertungsstudien lassen sich die Qualitätsbewertungen für beide Kriterien auch kombiniert in einer Matrix darstellen.

2.2.6 Kombination verschiedener Bewertungsverfahren und Entscheidungsfindung

Entscheidungsträger stehen oftmals vor der Herausforderung, bei der Entscheidungsfindung komplexe Fragestellungen zu berücksichtigen, die nicht gänzlich durch Ökobilanzen abgedeckt werden können. Daher werden häufig verschiedene Methoden in Abhängigkeit von der Fragestellung miteinander kombiniert, da bisher weder eine umfassende Methodenkombination entwickelt wurde, die alle relevanten Aspekte berücksichtigt,^[28] noch zukünftig eine Zusammenfassung verschiedener Methoden in einer einheitlichen Bewertung handhabbar und zielführend erscheint^[6]. Ein deutliches Beispiel hierfür ist die Analyse von Gebäuden, da hier verschiedene Interessengruppen durch die Bewertung adressiert werden können: Mieter, Verwalter, Eigentümer, staatliche Institutionen.^[118] Zielkonflikte können jedoch bereits durch die Kombination von ökologischen Bewertungsmethoden entstehen, z. B. durch die Verknüpfung von Gefährdungsanalysen, wie der EHS-Methode nach Koller *et al.*, und Ökobilanzen.^[41]

Wichtig bei der Kombination verschiedener Methoden ist ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der vollständigen Abdeckung aller relevanten Aspekte und der Handhabbarkeit der angewandten Methodik.^[119] Als multikriterielle Bewertungsmethoden wurden daher die beiden folgenden Konzepte^[118] vorgeschlagen:

- 1) Kosten-Nutzen-Analyse (Cost Benefit Analysis – CBA)
- 2) *Triple-Bottom-Line*

Welche grafischen und mathematischen Auswertemöglichkeiten stehen für eine erleichterte Interpretation der Ergebnisse verschiedener Methoden zur Verfügung?

In der von der BASF AG^[120] entwickelten Ökoeffizienz-Analyse werden neben ökonomischen Aspekten auch ökologische Bewertungsverfahren für neu entwickelte Produkte angewandt. Dabei wird grundsätzlich der gesamte Lebensweg eines

Produktes in die Betrachtung einbezogen und spezielle Lebensweg-Abschnitte mit signifikanten Unterschieden detaillierter untersucht. Im Rahmen der ökologischen Bewertung werden fünf Aspekte bewertet: Verbrauch an Rohstoffen, Energiebedarf, Emissionen, Toxizitätspotenzial, Missbrauchs- und Risikopotenzial. Diese werden zur Aggregation zunächst auf Basis der schlechtesten Alternative normalisiert und anschließend werden ein Relevanz- sowie ein Gesamt-Wichtungsfaktor berechnet. Weiterhin werden die Kosten der betrachteten Alternativen auf das Brutto-Inlands-Produkt als Referenzwert bezogen und die Ergebnisse beider Kriterien in einem Portfolio grafisch dargestellt. Allerdings ist das Resultat dieser Methode infolge der Normalisierung auf die schlechteste Variante stets abhängig von den bewerteten Alternativen und kann bei Auswahl anderer Wahlmöglichkeiten in stark abweichende Resultate münden. Als interne Planungs- und Entscheidungshilfe hat sich diese Methode jedoch bereits gut etabliert.^[121]

Eine grafische Darstellung der Ergebnisse aus der ökologischen Bewertung und der auf derselben Sachbilanz aufbauenden Lebenszykluskostenanalyse zur Identifikation von ökologischen und ökonomischen *Win-win*-Alternativen bzw. Konflikten zwischen beiden Zielkriterien wurde ebenso von Rebitzer vorgeschlagen.^[122] Allerdings erfolgt hier im Gegensatz zur Ökoeffizienz-Methode der BASF^[120] kein Bezug auf nationale oder branchenweite Referenzwerte, wie z. B. das Brutto-Inlands-Produkt. In Anbetracht der vergleichenden Natur der beiden herangezogenen Methoden der Ökobilanzierung und der Lebenszykluskostenanalyse handelt es sich bei diesem Portfolio um eine relative Darstellung der erhaltenen Ergebnisse, so dass die grafische Darstellung als „Relatives Lebenszyklus-Portfolio“ bezeichnet wurde.

Zur Aggregation ökonomischer und ökologischer Kriterien in einer Kennzahl wurde von Hunkeler und Biswas^[123] die Bewertungskennzahl *Return on environment* (ROE) eingeführt. Für die Berechnung dieser Kennzahl werden die Lebenszykluskosten eines Produktes auf dessen Verkaufspreis bezogen und durch einen (willkürlich) zwischen 0 und 100 skalierten Umweltbelastungsfaktor dividiert sowie mit 100 % multipliziert (Formel 1):

$$ROE = \frac{\text{Lebenszykluskosten/Verkaufspreis}}{\text{Skalierter Umweltbelastungsfaktor}} \times 100 \%$$

Formel 1: *Return on Environment* nach Hunkeler und Biswas^[123]

Diese Bewertungskennzahl stellt ein schnelles Abschätzungsinstrument im Vorfeld der Ökobilanzierung dar, um weitergehende Analysen zu begründen. Eine Weiterentwicklung dieser Kennzahl zu einer vergleichbaren Messgröße, die sowohl ökologische als auch ökonomische Kriterien abbildet, stellt der *Econo-Environmental Return* (EER) dar.^[124] Hierbei sind zunächst positive und negative Umweltwirkungen (Envl^+ bzw. Envl^-) sowie Kosten und Nutzen (Econl^- bzw. Econl^+) voneinander zu separieren, bevor eine Berechnung anhand der folgenden Vorschrift erfolgen kann (Formel 2):

$$EER = \frac{EnvI^-}{EnvI^+} \times \frac{EconI^-}{EconI^+}$$

Formel 2: *Econo-Environmental Return* nach Bage und Samson ^[124]

Je höher der EER ist, desto besser ist das Verhältnis zwischen den betrachteten ökologischen und ökonomischen Zielkriterien.

Wie kann eine objektive Entscheidungsfindung bei sich widersprechenden Bewertungsergebnissen herbeigeführt werden?

Zur umfassenden Untersuchung und Bewertung von möglichen Zielkonflikten werden in der Literatur zwei Möglichkeiten unterschieden. ^[125] Einerseits wird die multi-kriterielle Nutzentheorie (MAUT – *multi attribute utility theory*) als mathematisches Modell zur Abwägung zwischen verschiedenen Systemeigenschaften und der Bewertung des Nutzens verschiedener Verfahrensalternativen sowie möglichen Interessenskonflikten vorgeschlagen. Andererseits ist die Anwendung von multikriteriellen Entscheidungsfindungsmethoden (MCDA – *multi criteria decision aid*) denkbar. Diese Methoden ermöglichen die Berücksichtigung von Präferenzen der Entscheidungsträger, die sich erst während des Entscheidungsfindungsprozesses herausgebildet haben. ^[125, 99]

Infolge der zunehmenden Leistungsfähigkeit und Rechenkapazitäten in der Computertechnik konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl von Algorithmen, mathematischen Modellen und Software zur automatisierten Entscheidungsfindung entwickelt werden. ^[126] Eine häufig angewandte Methode ist die Pareto-Optimierung, bei der aus den zu betrachtenden Eigenschaften zunächst eine so genannten Pareto-Oberfläche definiert wird, die optimale Parameterkombinationen reflektiert. Innerhalb dieser Oberfläche ist eine Optimierung eines einzelnen Parameters ohne Verschlechterung eines anderen Parameters nicht möglich. ^[127] Die beste Kompromisslösung wird auf dieser Oberfläche durch Analyse lokaler und globaler Optima ermittelt, die bei maximal drei Zielkriterien auch grafisch erfolgen kann. ^[27, 128] Häufig wird die Methode der Pareto-Optimierung auf die Kombination von ökologischen und ökonomischen Zielkriterien angewandt, die angesichts der besseren Handhabung durch einzelne Kennzahlen, wie z. B. KEA ^[41], Index für nachhaltige Prozesse (SPI, ähnlich dem ökologischen Fußabdruck) ^[58], MIPS (in Verbindung mit ABC-Klassifizierung zur Toxizitätseinstufung) ^[71], Eco-indicator 99 ^[126, 129] oder TAPPS ^[71], ausgedrückt werden. Bei komplexen Systemen können auch hierarchische Pareto-Optimierungen durchgeführt werden, bei denen zunächst eine Optimierung der Subsysteme erfolgt und anschließend das Gesamt-Verfahren optimiert wird. ^[130]

Neben der grafischen Darstellung der günstigsten Alternativen ist auch eine Portfolioanalyse durchführbar bzw. Matrixdarstellung nutzbar, in der sowohl die Ergebnisse der ökologischen Bewertung als auch die Resultate der Kostenbetrachtung einander gegenübergestellt werden können. ^[131] Angesichts des notwendigen

Rückgriffs auf innerbetriebliche Stoff- und Energieflüsse schlagen Müller *et al.* ^[131] aus Effizienzgründen die Kopplung der Kostenbewertung mit einer im Rahmen der Ökobilanzierung erstellten Sachbilanz vor.

2.3 Prozessintensivierung chemischer Prozesse in der Industrie

In der chemischen Industrie und Forschung wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Schwerpunkte zur Etablierung ökonomisch und ökologisch konkurrenzfähiger Prozesse gesetzt. So werden häufig Katalysatoren verwendet, um den Energieaufwand zur Aktivierung einer Reaktion zu reduzieren. Weiterhin wird verstärkt auf bio-basierte Rohstoffe, z. B. in der Kunststoffindustrie, zurückgegriffen, um rohöl-basierte Ressourcen zu schonen. Auch die Implementierung neuartiger Reaktionsmedien wie superkritisches Kohlendioxid oder ionische Flüssigkeiten sollen zu einer schonenderen und effizienteren Umsetzung chemischer Prozesse beitragen. Darüber hinaus ist die Intensivierung bereits bestehender Verfahren eine weitere Möglichkeit zur effizienten Nutzung von Ressourcen und Reduktion von Abfallaufkommen.

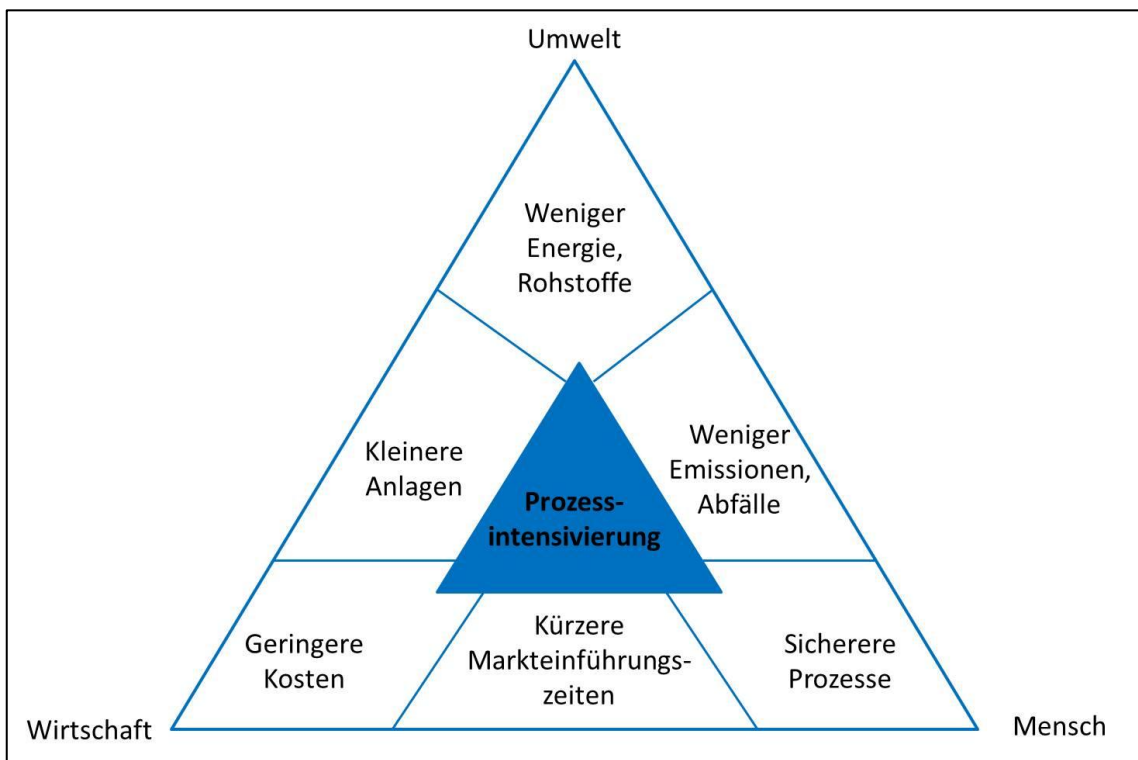


Abbildung 3: Prozessintensivierung zur Umsetzung von Nachhaltigkeitsprinzipien ^[133]

Zunächst wurde unter dem Begriff der Prozessintensivierung eine Reduktion der Anlagengröße um den Faktor 10 bis 100 bei gleicher Produktausbeute verstanden. ^[132] Das Konzept der Prozessintensivierung ist auch weiterhin eng an eine Miniaturisierung der Prozessanlagen geknüpft, die eine höhere Prozesssicherheit gewährleisten. ^[133] Allerdings werden inzwischen an die Prozessintensivierung weitere Forderungen wie die Reduktion von Kosten, des Energiebedarfs und des Abfallaufkommens sowie eine bessere Materialausbeute gestellt. Durch die Umsetzung der Prozessintensivierung sollen direkt alle drei Bereiche der Nachhaltigkeit adressiert werden (Abbildung 3).

In der *European Roadmap for Process Intensification* ^[133], einem Aktionsplan zur Implementierung von Prozessintensivierungsstrategien in (bio-)chemische Prozesse, wird die Prozessintensivierung folgendermaßen definiert:

„Process Intensification provides radically innovative principles (“paradigm shift”) in process and equipment design which can benefit (often with more than a factor two) process and chain efficiency, capital and operating expenses, quality, wastes, process safety and more.“ ^[133]

Wie kann die Prozessintensivierung in die chemische Verfahrenstechnik implementiert werden?

Eine Möglichkeit zur Erzielung einer Prozessintensivierung wurde in der Entwicklung von Multi-Skalen-Prozessen gesehen, bei dem mikrostrukturierte Module nur in Syntheseschritten eingesetzt werden, die einen hohen Stoff- und/oder Wärmetransport erfordern, z. B. Mischstrukturen. ^[134, 135] In weiteren Prozessschritten, u. a. Verweilstrecken, können anschließend Module mit größeren Kanalabmessungen verwendet werden. ^[136]

Darüber hinaus kann die Kopplung verschiedener Grundoperationen in geeigneten Bauteilen, z. B. Reaktoren, die für Reaktivdestillationen eingesetzt werden können, zu einer Intensivierung von Prozessen führen. ^[137] Auch die Nutzung nicht-konventioneller Energieeintragspfade wie Ultraschall-, Mikrowellen- oder Solarenergie bzw. die Applikation elektrischer Felder können zu einer höheren Energieeffizienz führen, da die Reaktanden gezielter aktiviert werden können. ^[138] Weiterhin kann die Nutzung superkritischer Fluide, deren Diffusionsvermögen zwischen dem von Flüssigkeiten und dem Diffusionsvermögen von Gasen liegt, zu einer Intensivierung diffusionslimitierter Reaktionen führen.

Ein weiteres Konzept zur Prozessintensivierung ist die Applikation neuer Prozessfenster, die insbesondere in Mikroreaktoren leichter handhabbar sein können als in konventioneller Reaktionstechnik. Als „neue Prozessfenster“ werden dabei Reaktionen unter extremen Bedingungen bezeichnet, bei denen hohe Drücke, hohe Temperaturen und/oder hohe Konzentrationen angewandt werden. ^[139] Auf diese Weise sollen Reaktionszeiten verkürzt und die Ausbeuten sowie Selektivitäten gegenüber der konventionellen Reaktionsführung erhöht werden.

Warum eignet sich die Prozessführung in mikrostrukturierten Reaktoren zur Anwendung extremer Reaktionsbedingungen, die in konventionellen Reaktoren nur schwer handhabbar sind?

Mikroreaktoren bieten verschiedene inhärente Vorteile gegenüber konventionellen Reaktionssystemen, die eine Intensivierung von chemischen Prozessen begünstigen. So ermöglicht das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis eine bessere Wärmezufuhr- oder -abfuhr. ^[140] Auf diese Weise lassen sich exotherme Reaktionen leichter kontrollieren

und der Bedarf an Lösungsmitteln als Verdünnungsmedien reduzieren.^[134] Aus der engen Temperaturverteilung resultieren wiederum höhere Selektivitäten, da Nebenreaktionen, die durch hohe Temperaturen begünstigt werden, vermieden werden.^[141] Weiterhin werden heterogene Katalysen, bei denen der Katalysator auf die Reaktorinnenwände aufgebracht wurde, durch die hohe Phasengrenzfläche begünstigt.^[140, 142]

Infolge kleiner intrinsischer Längen werden die Transportwege der Reaktanden verkürzt, so dass die Edukte schneller am Reaktionsort zur Verfügung stehen.^[140, 143, 144] Somit können die Brutto-Reaktionen schneller ablaufen und die Raum-Zeit-Ausbeute steigt gegenüber konventionellen Reaktoren. Außerdem können die Substanzen besser miteinander vermischt werden, so dass aus den kleineren Konzentrationsgradienten eine geringere Nebenproduktbildung resultiert.^[145]

Vorteilhaft sind ebenso die kleinen Volumina, durch die das Abfallaufkommen minimiert wird und toxische oder explosive Stoffe sicherer gehandhabt werden können.^[138, 140, 141] Weiterhin ist hierdurch eine leichtere Beseitigung möglicher Leckagen und das Arbeiten unter aggressiveren Reaktionsbedingungen (Hoch-Druck- bzw. Hoch-Temperatur-Bedingungen) möglich.^[146]

Mikroreaktoren ermöglichen eine definierte Reaktionsführung durch die Realisierung kurzer Verweilzeiten und steiler Temperaturgradienten.^[139] Schließlich eignen sich Mikroreaktoren auch für eine automatisierte Durchführung chemischer Reaktionen, da durch integrierte Sensoren und Steuerungselemente eine gute Überwachung der Prozessbedingungen realisiert werden kann.^[146, 147] Infolge des modularen Aufbaus mikroreaktionstechnischer Anlagen können weiterhin defekte Module im laufenden Betrieb ersetzt und die Reaktionsmodule je nach Bedarf flexibel ausgetauscht werden.^[148]

Die Mikroreaktionstechnik birgt jedoch auch einige Hindernisse, die eine breite Anwendung dieser verfahrenstechnischen Innovation erschweren. So können die mikrostrukturierten Kanäle durch das Ausfallen von Feststoffen während der Reaktion verstopfen.^[139] Weiterhin können sich Reaktanden in den Tot-Zonen der Reaktionskanäle, z. B. bei statischen Einbauten, absetzen (*Fouling*)^[149], oder die auf den Kanalinnenwänden aufgetragenen Katalysatoren werden durch die Reaktion deaktiviert^[142, 150]. In beiden Fällen müssen die Reaktoren reaktiviert bzw. durch neue Reaktoren ersetzt werden. Die Anwendbarkeit mikrostrukturierter Verfahrenseinheiten ist somit häufig auf die Prozessierung gut löslicher Substanzen bzw. niedrig viskoser Fluide beschränkt.

3 Problemanalyse und Zielstellung der Arbeit

Während der Prozessentwicklung sind die erzielte Produktausbeute sowie die Herstellkosten die bevorzugten Optimierungsparameter vor dem Hintergrund einer potenziellen industriellen Anwendung des untersuchten chemischen Verfahrens. Ökologische Aspekte werden hingegen häufig erst im Anschluss an die Prozessentwicklung in die Betrachtungen einbezogen, z. B. um rechtliche Voraussetzungen für die Zulassung eines Verfahrens zu schaffen. Werden Emissionsgrenzwerte überschritten, müssen die bestehenden Anlagen nachgerüstet (additiver Umweltschutz, z. B. durch Filter zur Abluftreinigung), bzw. umgerüstet werden. Anderenfalls drohen durch Umweltgesetze häufig hohe (Geld-)Strafen oder die behördlich angeordnete Stilllegung der Anlage. Im Rahmen dieses Promotionsvorhabens wurde die ökologische Bewertung von Anfang an entwicklungsbegleitend in die Prozessentwicklung integriert, um zu einer zielgerichteten Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse beizutragen.

Angesichts der hohen Anforderungen der Normen DIN EN ISO 14040^[7] und 14044^[8] ist die Methodik der Ökobilanzierung sehr komplex und zeitintensiv. Zur Entscheidungsunterstützung in frühen Prozessentwicklungsphasen sind jedoch schnelle und zuverlässige Auswertungsinstrumente essenziell. Das generelle Vorgehen sollte dennoch auf dem international anerkannten Bewertungsansatz der Normen DIN EN ISO 14040 und 14044 beruhen, um eine Vergleichbarkeit mit anderen Studien zu gewährleisten. Für einen Einsatz der ökologischen Bewertung als zuverlässiges *Screening*-Instrument wurde daher die Methodik vereinfacht und an die Bedürfnisse in frühen Prozessentwicklungsphasen angepasst. Zunächst war eine leicht verständliche Form zur Erfassung der experimentellen Ergebnisse bei den Kooperationspartnern zu entwickeln, um einheitliche Daten für die Erstellung der Sachbilanz zu erhalten. Darüber hinaus war ein zu hoher Informationsverlust durch die Identifikation von und den bewussten Umgang mit Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten zu vermeiden. Durch den Vergleich mit Referenzreaktionen sowie innerhalb der untersuchten Verfahrensalternativen sollten Optimierungspotenziale abgeleitet werden, die in weiteren experimentellen Untersuchungen Berücksichtigung finden können.

Neben den Vorketten der eingesetzten Materialien sowie der chemischen Reaktion ist der Einbezug nachgelagerter Prozessschritte, z. B. der Produktisolierung bzw. der Medienrückführung, von wesentlicher Bedeutung zur zuverlässigen Analyse von Optimierungspotenzialen und zur Vermeidung von Problemverschiebungen. Diese ganzheitliche Betrachtung ist insbesondere bei der Verwendung alternativer Reaktionsmedien, z. B. ionischer Flüssigkeiten, wichtig, da die Herstellung der Medien häufig sehr material- und energieintensiv ist und sie oftmals nur unter der Prämisse der verlustarmen Rückführung und Wiederverwendung ökologisch vorteilhaft eingesetzt werden können.^[73, 151]

Die entsprechend der eben genannten Anforderungen erarbeitete Methodik wurde auf drei Fallbeispiele zur Intensivierung chemischer Prozesse mit Hilfe mikrostrukturierter Prozesseinheiten angewandt. In den untersuchten Reaktionen wurden zusätzlich verschiedene Reaktionsparameter angewandt, die zu einer Optimierung des jeweiligen Prozesses beitragen sollten, z. B. hohe Drücke und hohe Temperaturen, Implementierung neuartiger Reaktionsmedien, Anwendung nicht-konventioneller Arten des Energieeintrags sowie der Einsatz geeigneter Katalysatoren. Darüber hinaus wurden auch die verwendeten Reaktoren und Anlagen im Verlauf der Prozessentwicklung den jeweiligen Bedürfnissen angepasst. Die forschungsbegleitende ökologische Bewertung war somit neben der Reaktionsoptimierung und dem Anlagendesign ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Prozessentwicklung (Abbildung 4).

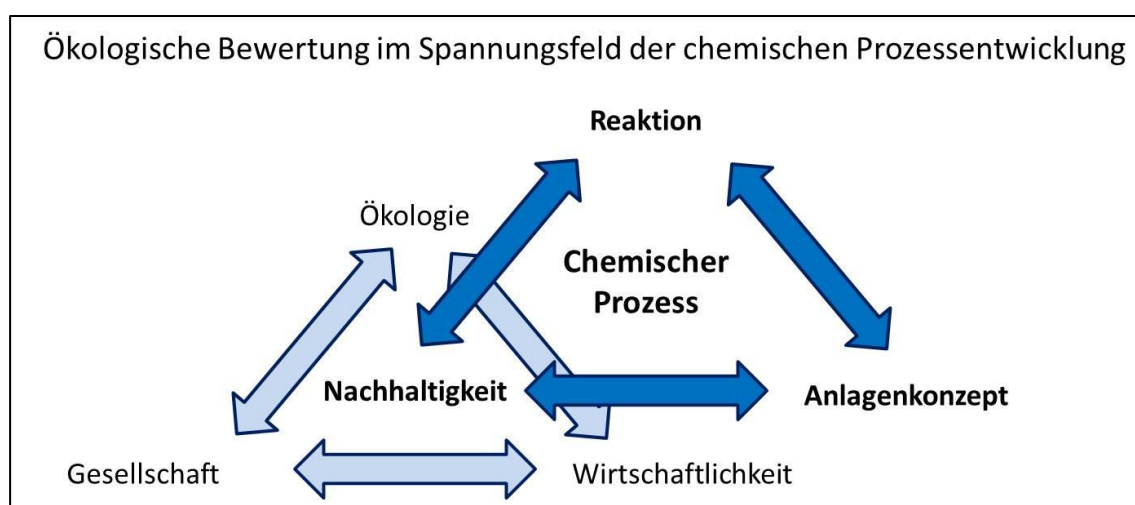


Abbildung 4: Bewertung ökologischer Aspekte als ein Bestandteil der Optimierung chemischer Prozesse

Der Fokus der ökologischen Bewertung der vielfältigen Fragestellungen lag auf der Identifikation der Schlüsselfaktoren, die das Umweltbelastungspotenzial eines chemischen Verfahrens in mikrostrukturierten Prozesseinheiten maßgeblich beeinflussen können. Die so gewonnenen allgemeinen Erkenntnisse können schließlich in weiteren Verfahrensentwicklungen genutzt werden, um die Untersuchung und Optimierung mikroverfahrenstechnischer Prozesse hinsichtlich ökologischer Gesichtspunkte zu beschleunigen.

Aus diesen Überlegungen wurden folgende Zielsetzungen abgeleitet:

- Es soll eine standardisierte Methodik der ökologischen Bewertung chemischer Prozesse in Forschung und Entwicklung erarbeitet werden. Dabei sind die Bedürfnisse der Prozessentwicklung zu berücksichtigen. So soll die Methodik gut handhabbar sein und die erhaltenen experimentellen Ergebnisse schnell bezüglich der aus ihnen resultierenden Umweltbelastungspotenziale ausgewertet werden können.
- Anhand von drei Fallbeispielen, die forschungsbegleitend ökologisch bewertet werden, sollen Schlüsselfaktoren für ökologisch nachhaltige chemische

Prozesse erörtert werden. Für die bewerteten Prozesse sind entwicklungs-
begleitend Optimierungspotenziale und Handlungsempfehlungen abzuleiten.

Für ein Fallbeispiel war weiterhin die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit des entwickelten Verfahrens in einer kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktoranlage zu untersuchen. Hierdurch sollte die kommerzielle Vermarktung der eingesetzten und im Laufe der Prozessentwicklung angepassten Mikroreaktoranlage unterstützt werden. Daher konnte weiterhin folgende Zielsetzung formuliert werden:

- Es sollen die Herstellkosten des Produktes in der kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktoranlage sowohl im Labormaßstab als auch im Industriemaßstab abgeschätzt werden. Neben einer Ableitung von wirtschaftlichen Optimierungspotenzialen aus der Gegenüberstellung der Herstellkosten im Labormaßstab mit den Herstellkosten der konventionellen Synthese im Industriemaßstab sollte weiterhin die Kostendeckung des Prozesses durch die Übertragung des aktuellen Entwicklungsstandes in den großtechnischen Maßstab beurteilt werden.

4 Lösungsansatz und methodisches Vorgehen

Nachfolgend werden die für die ökologische Bewertung angewandte Methodik erläutert und die Vorgehensweise bei der ökonomischen Abschätzung näher beschrieben.

4.1 Ökologische Bewertung

Die experimentellen Arbeiten wurden in allen Projekten von Kooperationspartnern durchgeführt und die jeweils erzielten Ergebnisse zur ökobilanziellen Bewertung an die Friedrich-Schiller-Universität Jena übermittelt. Die Resultate der vereinfachten Ökobilanzierung wurden anschließend im Rahmen von Projekttreffen mit den Partnern diskutiert und Optimierungsvorschläge sowohl für die ökologische Bewertung als auch für die weiteren experimentellen Arbeiten abgeleitet.

Zunächst wurden die Beispielreaktionen in der diskontinuierlichen Verfahrensweise untersucht und optimiert, um eine interne Referenzsynthese zu etablieren. Daran anschließend erfolgte die Übertragung in die kontinuierliche Verfahrensweise. Neben der Gegenüberstellung mit der internen Referenzsynthese wurde in allen Fallbeispielen ein Vergleich mit der industriellen Darstellung der gewünschten Substanz als externe Referenz angestrebt.

Mit Hilfe eines Fragebogens erfolgte die Erfassung der experimentellen Ergebnisse bei den jeweiligen Projektpartnern, um eine zeitsparende und standardisierte Datenerhebung zu gewährleisten. Darin konnten sowohl der Chemikalienverbrauch als auch der Energiebedarf für die diskontinuierliche Reaktion sowie für die kontinuierliche Synthese im Mikroreaktor systematisch dokumentiert werden. Darüber hinaus wurde die Vorgehensweise zur Aufarbeitung der Reaktionslösung sowie die Entsorgung der Reaktionsabfälle erfragt. Der Fragebogen ist in Abschnitt 10.5 dieser Arbeit beigefügt. Er wurde zu Beginn der Projekte den Projektpartnern ausgehändigt und erläutert. Auf diese Weise konnten die für die Ökobilanzierung wichtigen Daten bereits bei der Durchführung der Experimente berücksichtigt werden. Da der Fokus der experimentellen Arbeiten zunächst auf der Etablierung und Optimierung der jeweiligen Beispielreaktion lag, stellten die Kooperationspartner vorerst keine Angaben über die Aufarbeitung und Produktisolierung zur Verfügung. Dennoch konnte durch den Fragebogen ein Bewusstsein für die Notwendigkeit der Integration von Aufarbeitungsprozeduren in den Optimierungsprozess stimuliert werden, die eine Ableitung zum Teil hypothetischer Aufarbeitungsprozeduren ermöglichte bzw. auch reell durchgeführte Experimente zur Produkttrennung anregte.

In Kapitel 2.2.2 wurde bereits die ECO-Methode als Möglichkeit zur ökologischen und ökonomischen Bewertung in frühen Prozessentwicklungsstadien vorgestellt. Diese von Kralisch^[72, 73] entwickelte Methode beruht auf der Definition der Bewertungskriterien Energieeffizienzfaktor E_{EF} , Effizienzfaktor für Gesundheit und Umwelt GU_{EF} sowie Kosteneffizienzfaktor K_{EF} , die eine schnell durchführbare und valide Bewertung

chemischer Verfahren in frühen Entwicklungsstadien ermöglichen. Die Methode wurde in Anlehnung an die Bedürfnisse der zu diesem Zeitpunkt bewerteten Reaktionsbeispiele entwickelt. Zwischenzeitlich erfolgte eine deutliche Weiterentwicklung standardisierter Ökobilanzierungssoftware mit automatisierter Durchführung der Wirkungsabschätzung, auf die im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen werden konnte. Der von Kralisch etablierte Ansatz^[72, 73] einer parallel zur chemischen Prozessentwicklung durchgeführten Bewertung ökologischer und ökonomischer Konsequenzen wurde jedoch beibehalten und methodisch weiter ausgestaltet.

In der vorliegenden Arbeit wurden vordergründig die Umweltbelastungspotenziale, die durch die jeweiligen Reaktionsbeispiele verursacht werden, untersucht, wobei auch nachgelagerte Prozessstufen wie die Aufarbeitung und Isolierung des Produktes, die Rückführung von Lösungsmitteln und ggf. Katalysatoren sowie die Entsorgung der Reaktionsabfälle in die Betrachtungen einbezogen wurden (*cradle-to-gate*-Ansatz). Auf eine Bewertung weiterer nachgelagerter Prozessstufen wurde jedoch verzichtet, da im Rahmen der Arbeit alternative Herstellungsverfahren miteinander verglichen wurden. Es wurde somit vorausgesetzt, dass sich die Umweltbelastungspotenziale, die durch die weitere Verarbeitung, Nutzung und Entsorgung der jeweiligen synthetisierten chemischen Verbindungen verursacht werden, innerhalb der betrachteten Verfahrensalternativen sowie im Vergleich zu der externen Referenzreaktion nicht unterscheiden.

Die Erstellung der Sachbilanzen auf Basis von experimentellen Ergebnissen und Literatur-Daten erfolgte mit Hilfe der Bilanzierungssoftware Umberto®^[78], in die die Datenbank Ecoinvent®^[81] implementiert ist. Zur Abschätzung der aus den Beispielsynthesen resultierenden Umweltbelastungspotenziale wurde das Bewertungssystem CML 2001^[43] sowie der kumulierte Energieaufwand^[152] herangezogen. Für die Ableitung von Aussagen zu den Umweltbelastungspotenzialen während der Prozessentwicklung wurden jedoch lediglich die Wirkkategorien „Humantoxizitätspotenzial“^[43] und „Treibhauspotenzial“^[43] sowie der kumulierte Energieaufwand als Indikatoren für die weiteren Umweltwirkkategorien ausgewertet. Diese Vereinfachung hatte eine Reduktion der Datenfülle, die den experimentell arbeitenden Partnern zur Entscheidungsunterstützung während der weiteren Prozessentwicklung zur Verfügung gestellt wurde, zum Ziel. Es wurde jedoch geprüft, ob aus den vorgenommenen Vereinfachungen eventuell Trends abgeleitet wurden, die sich in den übrigen Wirkkategorien nicht wiederfinden. In diesen Fällen wurde die Bewertung um einzelne weitere Wirkkategorien ergänzt, z. B. um die Wirkkategorie „Versauerungspotenzial“^[43] bei Vergleich verschiedener Säuren.

Die ökologische Bewertung der erhaltenen experimentellen Daten wurde in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 14040^[7] und 14044^[8] durchgeführt. Angesichts der hohen Anforderungen der ISO-Normen an die Vollständigkeit und Qualität der Datenbasis, die in frühen Entwicklungsstadien häufig nicht gegeben ist, wurde eine vereinfachte Ökobilanz durchgeführt. Dabei erfolgte die Bewertung zunächst anhand der

experimentell verfügbaren Daten über die Durchführung der Synthese und wurde durch generische Daten, z. B. für die Aufarbeitung der Reaktionslösung bzw. für die Rückführung von Lösungsmitteln sowie durch detailliertere Versuchsbeschreibungen ergänzt (Abbildung 5). Im weiteren Verlauf der Prozessentwicklung schlossen sich die Berechnung verschiedener Szenarien sowie Sensitivitätsanalysen an, um aus der Vielzahl von Prozessalternativen die ökologisch vorteilhaftesten auszuwählen. Zum Ende der Prozessentwicklung wurden ausführliche Ökobilanzierungen durchgeführt, um die getroffenen Entscheidungen anhand des dann vorliegenden detaillierten Kenntnisstandes zu verifizieren. Diese Vorgehensweise kann in jeder Stufe der Prozessentwicklung durch eine Kostenbewertung (Abschnitt 4.3) ergänzt werden.

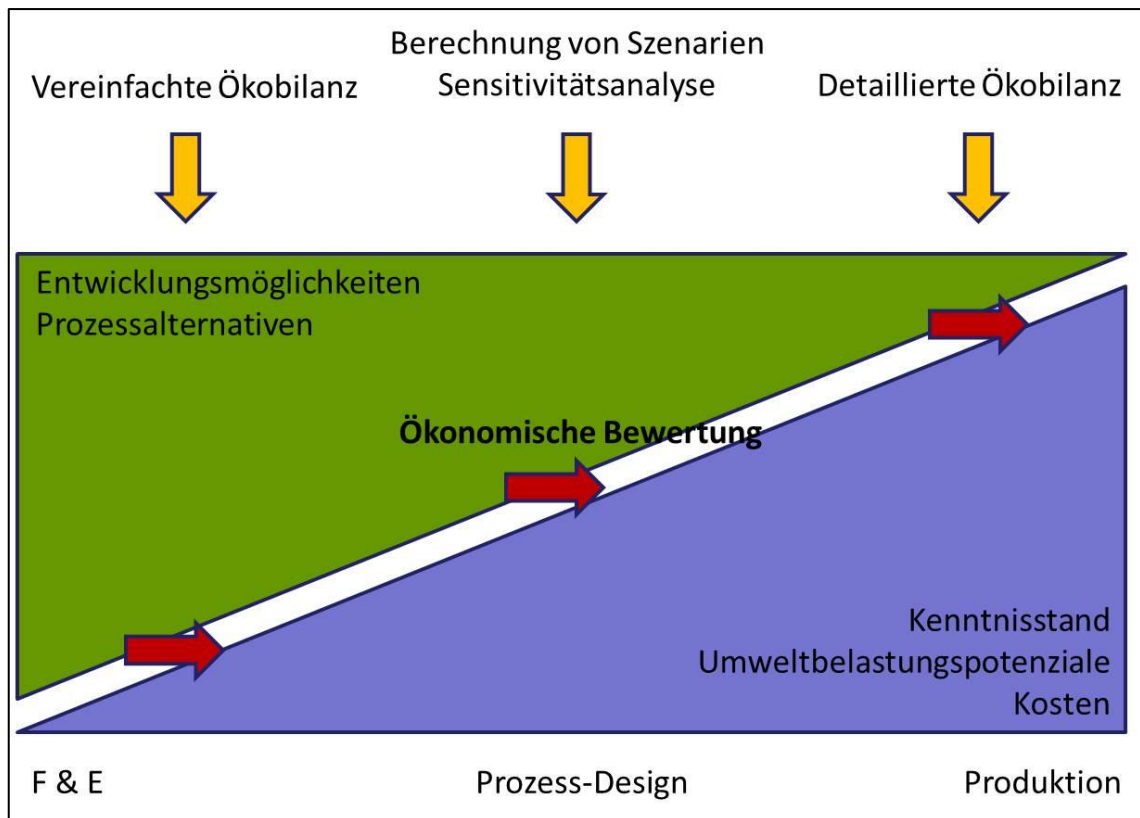


Abbildung 5: Bewertungsmethoden in frühen Prozessstadien

Diese Vorgehensweise entsprach dem von der SETAC Europe vorgeschlagenen „Desimplification Approach“^[76] zur Vereinfachung von Ökobilanzen und stellte eine vertikale Vereinfachung^[56] dar, bei der alle Lebenszyklusabschnitte betrachtet werden. Auf diese Weise wurde eine Problemverschiebung in vor- oder nachgelagerte Prozessschritte vermieden. Die Untersuchung der Prozessstufen erfolgte jedoch zu Beginn, im Forschungs- und Entwicklungsstadium, mit einem geringeren Detaillierungsgrad als bei der Bewertung im Anschluss an die Prozessentwicklung, da in diesem frühen Stadium eine Vielzahl von Verfahrensdaten noch nicht verfügbar war. Im weiteren Verlauf der Forschungsaktivitäten wurden die erstellten Prozessmodelle an den jeweiligen Kenntnisstand angepasst.

Zum Abschluss des Prozessdesigns wurden ausführliche ökologische Bewertungen der erzielten experimentellen Ergebnisse durchgeführt sowie eine Abschätzung der aus der industriellen Applikation der entwickelten Prozesse resultierenden Umweltbelastungspotenziale vorgenommen. Dabei wurden schließlich neben dem Humantoxizitätspotenzial und dem Treibhauspotenzial weitere Wirkkategorien des Bewertungssystems CML 2001 ausgewertet, um eine umfassende Beurteilung der ökologischen Wirkpotenziale zu erhalten.

4.2 Umgang mit Datenlücken

Datenlücken und Unsicherheiten im Rahmen experimenteller Ergebnisse sind charakteristisch für frühe Prozessentwicklungsphasen. So wurde z. B. zu Beginn der experimentellen Untersuchungen eine Vielzahl möglicher Synthesealternativen getestet, um die erfolgversprechendsten Varianten zu identifizieren und in weiteren Arbeiten näher zu untersuchen. Allerdings waren die in diesem Stadium erzielten Ergebnisse häufig nicht belastbar bedingt durch ihre geringe Reproduzierbarkeit. Für eine schnelle Bewertung der vielfältigen Ergebnisse ist die vertikal vereinfachte Ökobilanzierung daher eine geeignete Methode, um eine zeitnahe Entscheidungsunterstützung bei der Auswahl weiterer Untersuchungsschritte zu gewährleisten.

Ein einheitlicher Umgang mit Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten war essenziell für den Erfolg der vorliegenden Arbeit. In Abbildung 6 werden die Methoden, die zur Handhabung der aufgetretenen Datenlücken herangezogen wurden, zusammengefasst.

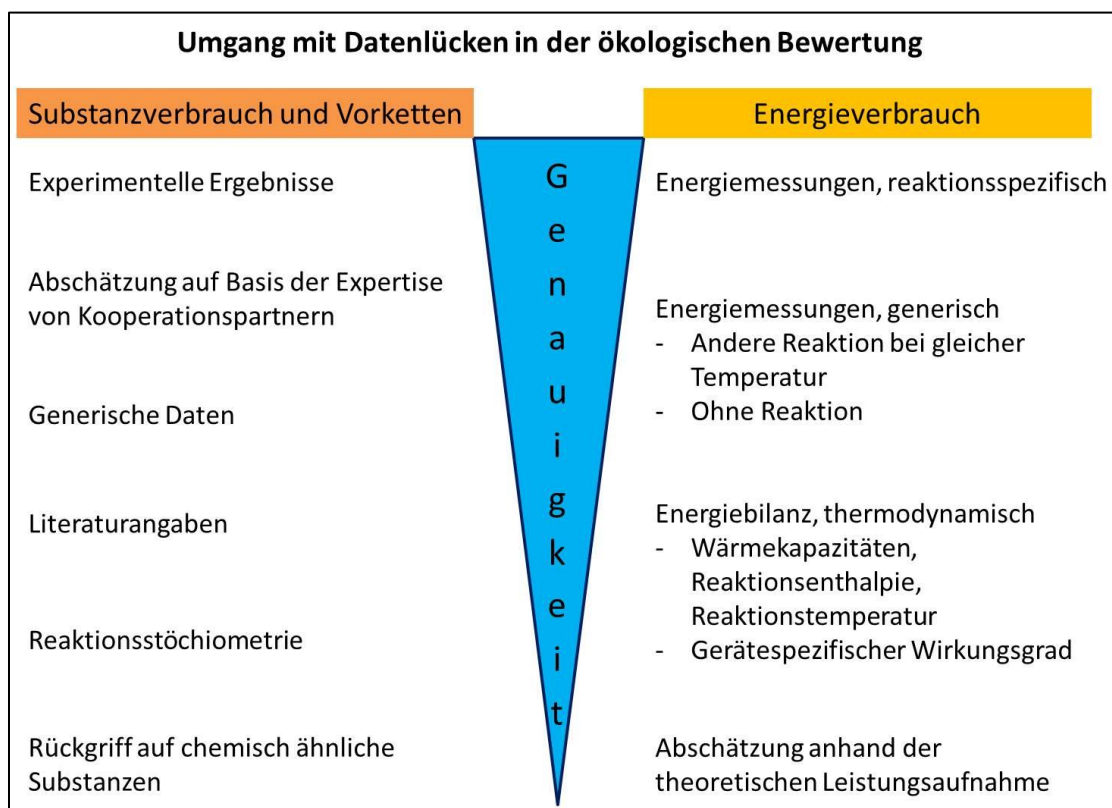


Abbildung 6: Vorgehensweise bei Auftreten von Datenlücken

Zur Modellierung der Stoff- und Energieströme des untersuchten Prozesses wurde, soweit möglich, auf experimentelle Ergebnisse der Kooperationspartner zurückgegriffen. Sofern für einzelne Prozessschritte keine experimentellen Daten zur Verfügung standen, erfolgte eine Abschätzung der benötigten Substanzmengen sowie des Energieverbrauchs auf Basis der Expertise der jeweiligen Partner bzw. wurden generische Daten herangezogen.

Die Prozessmodellierung in Umberto[®] erfolgte weitestgehend mit Hilfe der Ecoinvent[®]-Datenbank, da hierdurch der Einbezug der industriellen Vorketten von Substanz- und Energiebereitstellung in die Bewertung gewährleistet wurde. Sofern Chemikalien, insbesondere Feinchemikalien wie Edukte und Katalysatoren, auf diese Weise nicht bilanziert werden konnten, erfolgte die Berücksichtigung der Vorketten anhand von Literaturwerten. Als Quellen für Verfahrensdaten zur Bilanzierung von Vorketten und industriellen Referenzsynthesen wurden dabei (frei verfügbare) Datenbanken, z. B. ProBas^[153], Enzyklopädien, z. B. Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie^[154], Römpp^[155], weitere Nachschlagewerke wie das „Handbook of petrochemicals and processes“^[156] sowie Literaturrecherchen in Fachzeitschriften oder Patenten herangezogen. Zur Abschätzung des Gefahrenpotenzials von Substanzen, die nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank verfügbar waren und für die daher eine Bilanzierung anhand von Literaturwerten erfolgte, wurden zusätzlich die Toxizitätsdaten recherchiert und verbal diskutiert. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da durch die Verwendung der Ecoinvent[®]-Datenbank lediglich die Toxizitäten der jeweiligen Edukte in der Wirkungsabschätzung berücksichtigt werden, das Produkt jedoch eine Toxizität aufweisen kann, die sich nicht aus den Toxizitäten der Edukte ableiten lässt.

Weiterhin wurden die Reaktionsumsätze meist aus der Reaktionslösung heraus gemessen, z. B. durch gaschromatografische Analysen des Reaktionsgemisches nach dem Abschluss oder Abbruch der Reaktion, und die erhaltenen Werte als Produktausbeuten deklariert. Im Anschluss an diese Analysen wurden die Reaktionsmischungen häufig ohne weitere Aufarbeitung oder Produktisolierung verworfen. Zur Abschätzung hypothetischer Aufarbeitungs- und Entsorgungsprozeduren wurden zunächst thermodynamische Berechnungen basierend auf Massen- und Energiebilanzen unter Einbezug der Expertise der Kooperationspartner herangezogen, bis genauere Angaben über den betrachteten Prozess vorlagen.

Darüber hinaus wurden Energieverbrauchsdaten sowohl für den direkten Energieeintrag in die Reaktionsmischung als auch für die Reaktionsperipherie teilweise nicht erfasst bzw. wurden bei den Energiebedarfsmessungen die jeweiligen Kapazitäten der verwendeten Geräte häufig nicht berücksichtigt. Sofern fehlende Energieverbrauchsdaten für die Einstellung der benötigten Reaktionstemperaturen nicht durch eigene Energiemessungen, z. B. für ein Ölbad zur Aufheizung eines 500 mL-Kolbens, ermittelt werden konnten, wurden sie auf Basis thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt und

mit einem Wirkungsgrad zur Berücksichtigung der jeweils verwendeten Technologie multipliziert.

Im Rahmen der thermodynamischen Energieabschätzung wurde zunächst anhand der Wärmekapazitäten aller Edukte und Lösungsmittel die zum Aufheizen benötigte Energie berechnet. Anschließend wurde diese Energie mit einem von Ott ^[157] ermittelten empirischen Faktor multipliziert, der die Reaktionsdauer berücksichtigt. Zusätzlich wurde anhand der Standardbildungsenthalpien der Reaktanden sowie der Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte die Reaktionsenthalpie bei der jeweils verwendeten Reaktionstemperatur nach dem Kirchhoff'schen Gesetz ermittelt:

$$\Delta_R H (T_2) = \Delta_R H (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p dT$$

Formel 3: Kirchhoff'sches Gesetz

Mit $\Delta_R H (T_1)$ bzw. $\Delta_R H (T_2)$ werden die Reaktionsenthalpien bei Standardtemperatur (T_1) bzw. bei der Reaktionstemperatur (T_2) beschrieben, während $\Delta_R c_p$ die Reaktionswärmekapazität (bei konstantem Druck p) darstellt. Je nach Wärmetönung der Reaktion (exotherm oder endotherm) wurde die Reaktionsenthalpie von der Energie, die zum Aufheizen der Reaktionslösung auf die Reaktionstemperatur benötigt wird, subtrahiert oder hinzu addiert. Der auf diese Weise ermittelte Energiebedarf wurde schließlich mit einem geräte-abhängigen Wirkungsgrad multipliziert, um Wärmeverluste bei der Übertragung auf die Reaktionslösung zu berücksichtigen.

Teilweise war eine thermodynamische Energieabschätzung auf Grund fehlender Stoffdaten bzw. fehlender Wirkungsgrad-Angaben nicht möglich. In diesen Fällen wurde die theoretische Leistungsaufnahme des jeweils verwendeten Gerätes herangezogen und in Relation zur maximalen Produktmenge, die bei maximaler Kapazitätsauslastung gebildet werden könnte, gesetzt.

Auf diese Weise wurde die ökologische Bewertungsmethodik schrittweise auf die Bedürfnisse der Anwendung in Forschungs- und Entwicklungsstadien angepasst (Abbildung 7).

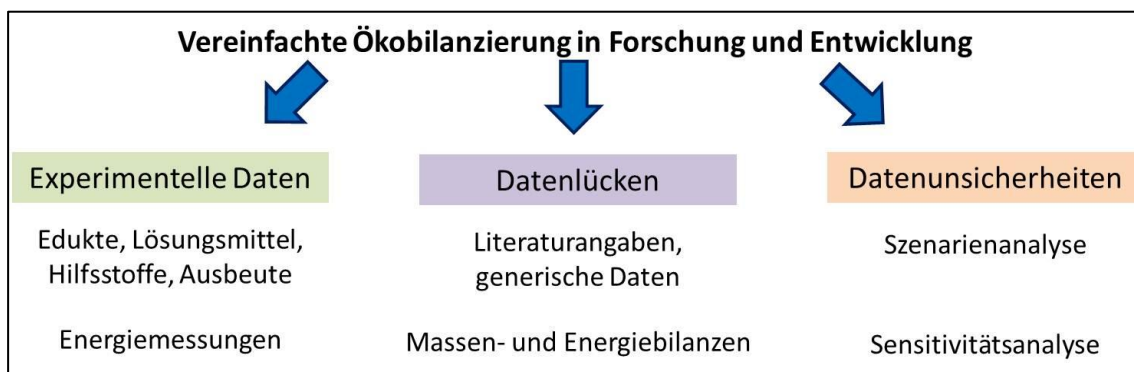


Abbildung 7: Komponenten der vereinfachten ökologischen Bewertung in der Prozessentwicklung

Die vorgeschlagene Vorgehensweise dient inzwischen als Grundlage für weitere entwicklungsbegleitende ökologische Bewertungen, beispielsweise im Rahmen der Verbundprojekte CoPIRIDE (CP-IP 228853-2) und POLYCAT (CP-IP 246095-2).

4.3 Kostenabschätzung

Im Rahmen der ökonomischen Bewertung, die in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT) durchgeführt wurde, wurde ebenfalls ein Fragebogen (Abschnitt 10.6) entworfen, mit dem die Kosten für die Synthese im Labormaßstab erfasst werden können. Neben dem Chemikalien- und Energieverbrauch wurden weiterhin der Personalaufwand zur Vorbereitung, Durchführung bzw. Überwachung und Aufarbeitung in der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahrensweise sowie die Ausstattung des jeweiligen Versuchsaufbaus erhoben.

Auf Basis der Versuchsbeschreibungen, die bereits für die ökologische Bewertung herangezogen wurden, sowie der mit Hilfe des Fragebogens erfassten Daten wurde folgende Vorgehensweise zur Abschätzung der Herstellkosten für 1 kg Produkt gewählt:

- 1) Berechnung der jährlichen Produktionskapazitäten anhand der jeweils erzielten Reaktionsausbeuten
- 2) Kalkulation der jährlichen Kosten für Materialien und Energie auf Basis der Produktionskapazitäten (variable Kosten)
- 3) Ermittlung der jährlichen Anschaffungs- und Instandhaltungskosten (Fixkosten)
- 4) Berechnung der Lohnkosten auf Basis der jährlichen Produktionskapazitäten (Personalkosten)
- 5) Summation aller Kosten auf jährlicher Basis und Bezug dieser Gesamtkosten auf 1 kg Produkt

Zunächst wurden sowohl für die diskontinuierliche als auch die kontinuierliche Verfahrensweise die jährlichen Produktionskapazitäten ermittelt, auf deren Basis anschließend die Berechnung der jährlichen Produktionskosten, die sich aus Fixkosten, Personal- und variablen Kosten zusammensetzen, erfolgte. Die Berechnung wurde anhand der experimentellen Ergebnisse (Substanzverbrauch, Energiebedarf, Produktausbeute) vorgenommen. Bei der Ermittlung der Jahreskapazität wurden neben der reinen Reaktionszeit auch Aufarbeitungsschritte sowie die Reinigung der jeweiligen Anlage berücksichtigt (mikroreaktionstechnische Anlage: einmal wöchentlich, diskontinuierlicher Versuchsaufbau: nach jedem Ansatz).

Anhand der Jahreskapazitäten wurden die variablen Kosten auf Basis der Verbrauchsdaten für Chemikalien und Energie auf ein Jahr extrapoliert und die Kosten mit Hilfe von aktuellen Marktpreisen bewertet. Die jährlich benötigten Verbrauchsmengen der eingesetzten Substanzen wurden, soweit möglich, bei der Auswahl von Katalogpreisen berücksichtigt, um die Kosten pro 1 kg Substanz im Labormaßstab möglichst gering zu halten.

Die Fixkosten wurden anhand der Anschaffungs-, Wartungs- und Wiederbeschaffungskosten auf eine Nutzungsdauer von zehn Jahren summiert und anschließend auf ein Jahr bezogen. Die Wiederbeschaffungskosten für Anlagenkomponenten mit einer Lebensdauer von weniger als zehn Jahren wurden auf Basis aktueller Katalogpreise ermittelt. Zur Abschätzung der Fixkosten für die diskontinuierliche Verfahrensweise wurde der Aufbau eines Standard-Laborarbeitsplatzes angenommen. Die Fixkostenabschätzung der kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktoranlage beruht auf den Angaben des Anlagenherstellers sowie auf Katalogpreisen zur Wiederbeschaffung von verschlissenen Anlagenteilen.

In einem allgemein anerkannten wirtschaftswissenschaftlichen Ansatz wird zwischen fixen und variablen Kosten unterschieden und die Personalkosten einer der beiden Kostenarten zugeordnet. In dieser Arbeit wurde jedoch ein expliziter Ausweis der Personalkosten gewählt, um eine differenzierte Betrachtung des Personalaufwandes zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahrensweise zu ermöglichen. Für die diskontinuierlich geführten Synthesen wurde angesichts der relativ kurzen Reaktionszeiten ein ständiger Betreuungsbedarf vorausgesetzt. Im Rahmen der kontinuierlich geführten Versuche wurde der Personalbedarf pro Tag anhand der Vorbereitungs-, Überwachungs- und Aufarbeitungszeiten abgeschätzt.

Die auf diese Weise ermittelten Kosten wurden anschließend addiert und anhand der zuvor ermittelten Jahreskapazität auf 1 kg Produkt bezogen. Darüber hinaus erfolgte eine Gegenüberstellung mit dem aktuellen Marktpreis des Produktes als Referenzwert. Inflationsraten oder Preisschwankungen sowie Änderungen in den Personalkosten (z. B. durch fiskalische Maßnahmen) wurden jedoch nicht in die Betrachtungen einbezogen, da das Augenmerk auf einer relativen Gegenüberstellung verschiedener Synthesealternativen lag und Kostenschwankungen alle Prozessvarianten gleichermaßen betreffen würden.

Oftmals spiegeln die aktuellen Marktpreise nicht die tatsächlich im Produktionsunternehmen entstehenden Herstellungskosten wider, da der Marktpreis neben der Gewinnmarge auch Steuern enthält. Daher wurden auf Basis von zwei Patenten^[158, 159] zur Herstellung von Phenylbenzoat die Substanzmengen und Herstellungskosten für die konventionelle Synthese dieses Produktes im Industriemaßstab abgeschätzt.

Schließlich erfolgte eine Abschätzung der Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat, die aus der Übertragung der kontinuierlichen Verfahrensweise in den Industriemaßstab resultieren würden. Zur Bewertung von Personal- und Fixkosten wurden auf die anhand der im Rahmen der konventionellen Reaktion im Industriemaßstab abgeschätzten Angaben zurückgegriffen. Die ermittelten Substanzmengen wurden mit Chemikalienpreisen im technischen Maßstab multipliziert.

Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten bezüglich des Material- und Energieverbrauchs wurden entsprechend der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Vorgehensweise

behandelt, da hier ein Rückgriff auf die Sachbilanz-Daten der ökologischen Bewertung erfolgte. Darüber hinaus wurden die Daten in enger Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern erhoben, so dass Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten durch direkte Kommunikation bewältigt werden konnten.

4.4 Bewertung der Qualität der Datenbasis mit Hilfe der Pedigree-Matrix

Neben den bereits genannten Möglichkeiten zum Umgang mit Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten ist die Einschätzung der Qualität der zu Grunde liegenden Daten von essenzieller Bedeutung für die Glaubwürdigkeit der aus der ökologischen Bewertung abgeleiteten Aussagen. Daher wird an dieser Stelle die Methode der Pedigree-Matrix beschrieben, die auf die Bedürfnisse der vorliegenden Arbeit angepasst wurde.

Zur Abschätzung der Unsicherheiten auf Grundlage der verfügbaren Datenbasis wurde der semi-quantitative Ansatz der so genannten Pedigree-Matrix herangezogen. Dieses Instrument wurde von Weidema und Wesnaes^[160] eingeführt, um im Rahmen von Ökobilanzen die Qualität der Datenbasis leichter überprüfen zu können, Möglichkeiten zur Verbesserung der Datenqualität zu identifizieren und die Quellen von Unsicherheiten ermitteln zu können. In der vorgeschlagenen Matrix wurden die Qualitätsindikatoren Verlässlichkeit und Vollständigkeit der Daten sowie zeitliche, geografische und weitere technologische Wechselbeziehungen herangezogen und mit Werten von 1 bis 5 bewertet. Diesen Ansatz übertrug Ciroth auf die Datenqualität für Kostenanalysen.^[161] Im Gegensatz zu Weidema und Wesnaes, die vor einer Aggregation der Werte warnten bzw. nur eine Aggregation der jeweils höchsten Werte innerhalb einer Kategorie befürworteten, schlug Ciroth weiterhin eine Aggregation der erhaltenen Indikatorwerte vor, bei der prinzipiell das arithmetische Mittel, das geometrische Mittel bzw. der Maximal- oder Minimalwert zur Aggregation herangezogen werden könnten. Durch die einseitige Betonung positiver Qualitätsaspekte rät aber auch Ciroth von einer Aggregation der Datenqualitätswerte auf Basis der Bewertungsminima ab.

Da die vorgeschlagenen Kriterien häufig nur auf ökologische und ökonomische Studien bestehender Produkte oder Produktionsprozesse anwendbar sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit die vorgeschlagenen Bewertungskriterien und die zugehörigen Bewertungsindices auf die Bedürfnisse der Datenbewertung in der vorliegenden Arbeit angepasst. Diese sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Da Datenlücken häufig anhand von Literaturwerten oder Annahmen überwunden wurden, wurde zusätzlich die Bewertungskategorie

eingeführt. Darüber hinaus wurden folgende, von Weidema und Wesnaes vorgeschlagene Bewertungskategorien unter geringfügigen Abänderungen übernommen:

- 2 Zuverlässigkeit
- 3 Vollständigkeit
- 4 Aktualität der Daten

Die Projekte wurden in der Bundesrepublik Deutschland durchgeführt. Daher wurde auf die Definition des geografischen Bezugs an dieser Stelle verzichtet. Auch die Bewertung des technologischen Bezugs blieb unberücksichtigt, da die Prozessdaten i. d. R. aus erster Hand von den jeweiligen Projektpartnern stammten und grundsätzlich eine Gegenüberstellung von diskontinuierlichen und kontinuierlichen Synthesen im Mikroreaktor angestrebt wurde.

Tabelle 1: Bewertungskriterien der in dieser Arbeit angewandten Pedigree-Matrix nach Weidema und Wesnaes ^[160]
(*-experimentelle Daten von Projektpartnern)

| Bewertungsindex | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|---|--|--|--|---------------------------------|
| Kontextbezug | Primärdaten* | Keine Primärdaten, Daten für untersuchte Fragestellung verfügbar und vollständig | Daten für untersuchte Fragestellung verfügbar, teilweise unvollständig | Daten für ähnliche Fragestellung verfügbar | Annahmen anhand Substanzklasse |
| Zuverlässigkeit | Bestätigte Daten, auf Messungen basierend | Bestätigte Daten, teilweise auf Annahmen oder Literaturwerten beruhend oder nicht bestätigte, aber gemessene Daten (vorläufige Ergebnisse) | Nicht bestätigte Daten, teilweise auf Annahmen oder Literaturwerten beruhend | Qualifizierte Abschätzung (z. B. durch Experten) | Nicht-qualifizierte Abschätzung |

(Fortsetzung Tabelle 1)

| Bewertungs- index | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--|---|--|--|---|
| Vollständig- keit | Repräsen- tative Daten einer ausrei- chenden Anzahl von Proben über einen ange- messenen Zeitraum zum Ausgleich natürlicher Flukтуа- tionen | Repräsen- tative Daten einer kleineren Anzahl von Proben über einen ange- messenen Zeitraum | Repräsen- tative Daten einer ausrei- chenden Anzahl von Proben aber über kürzere Zeiträume | Repräsen- tative Daten einer geringeren Anzahl von Proben und kürzeren Zeiträumen oder unvoll- ständige Daten einer ange- messenen Anzahl von Proben und Zeiträumen | Repräsen- tativität unbekannt oder unvollstän- dige Daten einer kleineren Anzahl von Proben und/oder von kürzeren Zeiträumen |
| Aktualität der Daten (zum Zeitpunkt der Auswertung) | Primär- daten*, bestätigt, < 6 Monate | Primär- daten*, unbestätigt, < 6 Monate | Primär- daten*, bestätigt, 6 bis 18 Monate | Primär- daten*, bestätigt, > 18 Monate | Primär- daten*, Alter unbekannt bzw. keine Primärdaten |

Mit Hilfe der so gewählten Bewertungskategorien wurden die Datenquellen der einzelnen Fallbeispiele bewertet, um die Qualität der genutzten Datenbasis besser beurteilen zu können. In Tabelle 2 sind die Informationen zusammengestellt, die mit Hilfe der Pedigree-Matrix beurteilt wurden. Zusätzlich wurden für die Kostenbewertung in Fallbeispiel 3 die externe und interne Referenzreaktion sowie die Prozessentwicklung und Produktisolierung/Aufarbeitung im Labormaßstab bezüglich variabler Kosten (Material- und Energiekosten), Personalkosten sowie Fixkosten bewertet.

Tabelle 2: Daten der ökologischen Bewertung, die mit Hilfe der Pedigree-Matrix bezüglich ihrer Qualität evaluiert wurden

| Daten | Energie- bedarf | Substanz- mengen Ausgangs- stoffe | Produkt- ausbeute | Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungs- mitteln | Produkt- isolierung |
|---|--------------------|--|---------------------------------|--|------------------------|
| Externe Referenzreaktion | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Interne Referenzreaktion | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | Separat |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | Separat |
| Produktisolierung/ Aufarbeitung im Labormaßstab | ✓ | ✓ | Aufarbei- tungs- verluste | ✓ | ✗ |

Auf Grund der Vielzahl der bewerteten Daten zur Beurteilung der Datenqualität werden die Qualitätscharakteristika detailliert in den Abschnitten 10.1.3 (Fallbeispiel 1), 10.2.4 (Fallbeispiel 2) sowie 10.2.4 und 10.4.2 (Fallbeispiel 3) bestimmt. Hingegen werden die Ergebnisse dieser Einschätzung anhand der arithmetischen Mittelwerte für jede Bewertungskategorie zusammengefasst für jedes Fallbeispiel in Abschnitt 5 wiedergegeben. Auf eine weitere Aggregation der Qualitätsmerkmale zu einer Qualitätskennzahl wurde jedoch verzichtet, da in den einzelnen Projekten eine unterschiedliche Anzahl von Daten bewertet wurde und somit eine direkte Vergleichbarkeit der jeweiligen Datenqualitäten nicht gegeben ist.

5 Ergebnisse der ökologischen Bewertung

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung detailliert erläutert und die jeweils ableitbaren Erkenntnisse dargelegt. Aus Effizienzgründen wurden in der ersten Phase der Bewertung nur die Umweltwirkpotenziale „Humantoxizitätspotenzial“ und „Treibhauspotenzial“ sowie „Kumulierter Energieaufwand“ für die Auswertung herangezogen. Dabei spiegelt das Humantoxizitätspotenzial die Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch die Bereitstellung der verwendeten Materialien, emittierten Schadstoffe sowie durch die Energiebereitstellung wider. Neben akut toxischen Substanzen werden in dieser Wirkkategorie weiterhin Schadstoffe mit chronisch toxischen, cancerogenen, mutagenen oder erbgutschädigenden Wirkungen berücksichtigt. Das Treibhauspotenzial repräsentiert die Auswirkungen anthropogener Luftschadstoffe wie z. B. Kohlendioxid, Methan oder Stickoxide auf einen potenziellen globalen Klimawandel. Die Energien, die entlang des Lebensweges eines Prozesses oder Produktes von der Bereitstellung der Rohstoffe, deren Verarbeitung, Transport, Nutzung und Entsorgung benötigt werden, werden durch den kumulierten Energieaufwand zusammengefasst.

In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Ergebnisse in der Wirkkategorie „Treibhauspotenzial“ ausführlicher eingegangen, während für ausgewählte Szenarien Erläuterungen zum Humantoxizitätspotenzial in Abschnitt 10 zu finden sind. Lediglich in Reaktionsbeispielen mit einem signifikanten Unterschied zwischen dem Humantoxizitätspotenzial und dem Treibhauspotenzial wird das Humantoxizitätspotenzial bereits in diesem Teil der Arbeit diskutiert. Auf eine detaillierte Analyse des Humantoxizitätspotenzials aller untersuchten Reaktionen wird jedoch verzichtet, da die ableitbaren Aussagen häufig mit den Ergebnissen des Treibhauspotenzials korrelieren und sich aus der Diskussion somit keine weiteren Erkenntnisse ergeben würden. Die ebenfalls forschungsbegleitend analysierte Wirkkategorie des kumulierten Energieaufwandes wird in Abschnitt 10 mit weiteren Umweltwirkpotenzialen zusammengefasst dargestellt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da im Rahmen der ökologischen Bewertung deutliche Parallelen zwischen dem kumulierten Energieaufwand und dem Treibhauspotenzial gefunden wurden, so dass durch die Wirkkategorie des Treibhauspotenzials die Energie-basierten Wirkkategorien umfänglich widergespiegelt werden.

Die forschungsbegleitende ökologische Bewertung wurde auf drei Fallbeispiele zur Prozessintensivierung mit Hilfe mikrostrukturierter Prozesseinheiten angewandt (Abbildung 8). Dabei wurde einerseits die Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcinol mit Hydrogencarbonat-haltigen Lösungen untersucht, bei der 2,4-Dihydroxybenzoesäure (β -Resorcylsäure) das bevorzugte Zielprodukt ist (PIKOS). Andererseits wurden Multiphasen-Reaktionen im Mikroreaktor durchgeführt. Als Reaktionsbeispiele wurden hierfür die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat zu *p*-Nitrophenol (AMIKRO) sowie die

Phasentransfer-katalytische Veresterung von Phenol und Benzoylchlorid zu Phenylbenzoat (TRANSKAT) herangezogen.

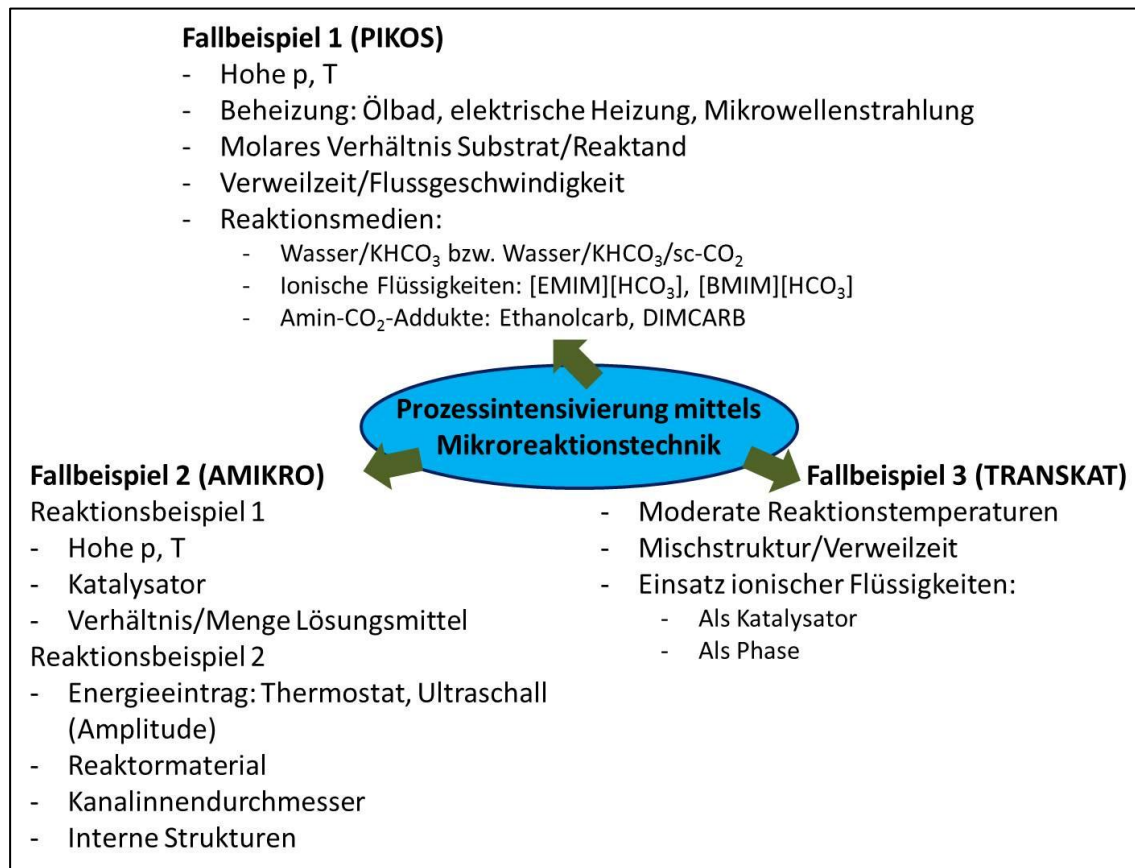


Abbildung 8: Untersuchte Einflussfaktoren zur Intensivierung von Prozessen

Die Kolbe-Schmitt-Synthese wurde zunächst in einer wässrigen Lösung von Kaliumhydrogencarbonat durchgeführt und den Ergebnissen in ionischen Flüssigkeiten, die angesichts ihres Hydrogencarbonat-Anions als Reaktivlösungsmittel eingesetzt wurden, gegenübergestellt. Weiterhin wurde die Eignung von Dimethylammonium-N,N-dimethylcarbammat (DIMCARB) sowie eines Adduktes aus Monoethanolamin und Kohlendioxid (Ethanolcarb) als Reaktivmedien untersucht. Bei allen Experimenten wurden sowohl im diskontinuierlichen als auch im kontinuierlichen Verfahren hohe Drücke und hohe Temperaturen appliziert. Die verwendeten Reaktionstemperaturen (80-250 °C) wurden sowohl durch konventionelle Heizmethoden, wie Ölbad oder elektrische Beheizung, als auch durch die Bestrahlung mit Mikrowellen-Energie erreicht.

Im Reaktionsbeispiel der Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat wurden zur Erhöhung der Phasengrenzfläche sowohl die Bestrahlung mit Ultraschall als auch Reaktoren ohne und mit inneren Strukturen eingesetzt. Darüber hinaus wurden verschiedene Reaktormaterialien mit variierenden Kanalinnendurchmessern verwendet.

Auch bei der Phasentransfer-Katalyse der Veresterung von Benzoylchlorid mit Phenol wurden verschiedene Mischstrukturen auf ihre Eignung zur Erhöhung der Phasen-

grenzfläche untersucht. Ionische Flüssigkeiten wurden zunächst als Phasentransfer-Katalysatoren eingesetzt und im weiteren Verlauf die wässrige Phase gänzlich durch ionische Flüssigkeit substituiert. Bei diesem Reaktionsbeispiel stand außerdem die Beurteilung der ökonomischen Vorteilhaftigkeit der Mikroreaktionstechnik im Vordergrund.

Die Grafiken in diesem Abschnitt werden weitestgehend als Säulendiagramme dargestellt, die das Umweltbelastungspotenzial der jeweils betrachteten Szenarien verkörpern. Diese Säulen sind in unterschiedlich farbige Segmente unterteilt, wobei die Farben verschiedene Systemkomponenten (Substanzen, Energiebeiträge, Module für die Entsorgung von Prozessabfällen) widerspiegeln. Auf diese Weise ist eine Zuordnung der Umweltwirkpotenziale zu einzelnen Verfahrensschritten wie Substanz- und Energiebereitstellung, Reaktion, Aufarbeitung und Entsorgung indirekt über die jeweiligen Komponenten möglich. Diese Darstellung erlaubt eine direkte Identifikation von Optimierungspotenzialen bezüglich einzelner Einflussgrößen auf die ökologischen Auswirkungen des Gesamtsystems.

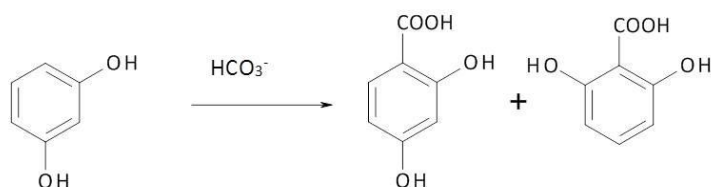
5.1 Fallbeispiel 1: Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese (PIKOS)

Die Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcinol und Hydrogencarbonat-haltigen Lösungen stand im Mittelpunkt des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 25715 geförderten Projektes „Neue Prozessfenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese (PIKOS)“. In zwei unterschiedlichen Untersuchungsabschnitten erfolgten am Institut für Mikrotechnik Mainz Experimente zur kontinuierlichen Reaktionsführung, während parallel dazu am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie an der Technischen Universität Chemnitz unter der Leitung von Frau Dr. habil. Annegret Stark verschiedene Reaktivmedien in der diskontinuierlichen Verfahrensweise erprobt wurden.

Unter konventionellen Synthese-Bedingungen werden häufig wässrige Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrogencarbonat mit einem hohen molaren Überschuss an Hydrogencarbonat-Anionen gegenüber dem Substrat Resorcinol eingesetzt. Auf Grund der Verwendung wässriger Lösungen ist die Reaktion meist auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels Wasser beschränkt und wird bei Umgebungsdruck durchgeführt, da eine Erhöhung des Druckes einen erhöhten apparativen Aufwand zur Folge hat. Meist sind auf diese Weise Ausbeuten von 40 bis 50 % bei Reaktionsdauern von mehreren Stunden erzielbar.

Durch die Anwendung neuer Prozessfenster wie hohen Drücken und Temperaturen wurde versucht, sowohl die Reaktionsausbeuten als auch die Aktivität bzw. Löslichkeit des Substrates in den eingesetzten Lösungen zu erhöhen, während gleichzeitig deutlich verkürzte Reaktionszeiten angestrebt wurden. Hierzu wurden einerseits reaktive Medien wie ionische Flüssigkeiten mit Hydrogencarbonat-Anion oder Kohlendioxid-Amin-Addukte und andererseits der alternative Energieeintrag mittels Mikrowellenstrahlung verwendet.

5.1.1 Referenzreaktion: Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcinol und Hydrogencarbonat-haltigen Lösungen



Gleichung 1: Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (Hauptprodukt) und 2,6-Dihydroxybenzoesäure (Nebenprodukt) aus Resorcinol und CO₂-Precursoren

Das Zielprodukt der untersuchten Kolbe-Schmitt-Synthese, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, ist ein Intermediat in der Herstellung von Farbstoffen, Medikamenten und Kosmetikartikeln.^[162] In den vorliegenden Untersuchungen wurde stets das Substrat Resorcinol mit verschiedenen CO₂-Precursoren wie wässrigen Kaliumhydrogencarbonat-

Lösungen, ionischen Flüssigkeiten mit Hydrogencarbonat-Anionen oder Amin/ CO_2 -Addukten umgesetzt (Gleichung 1).

In den nachfolgenden Abschnitten werden die beiden Prozessführungsvarianten (diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahrensweise) zunächst getrennt betrachtet, bevor schließlich eine Zusammenführung der erhaltenen Ergebnisse erfolgt.

5.1.1.1 Datenbasis für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese

Im Rahmen der diskontinuierlichen Syntheseführung wurde in Kombination mit der Applikation von Mikrowellenstrahlung (MW) ausführlich die Eignung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO_3] als Reaktivmedium für die Kolbe-Schmitt-Synthese in der Mikrowelle SYNTHOS 3000 (Anton Paar) am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie untersucht. Die Standardreaktionsbedingungen dieser Reaktionen werden in Abschnitt 10.1.1 beschrieben. Es wurden verschiedene Synthesedauern gewählt, um den Einfluss der Reaktionszeit auf die Reaktionsausbeute zu untersuchen. Weiterhin wurden die Temperaturen zwischen 80 und 180 °C sowie das Stoffmengenverhältnis [HCO_3]⁻ : Resorcinol zwischen 1,8 : 1 und 5,8 : 1 variiert. In Tabelle 3 sind die gewählten Reaktionsbedingungen und die resultierenden Ausbeuten zusammengefasst. Weiterhin sind die Reaktionsbedingungen für die Reaktionen bei einer Reaktionsdauer von 30 min in Tabelle 15 in Abschnitt 10.1.1 dargestellt.

Tabelle 3: Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Verwendung des Reaktivmediums [EMIM][HCO_3]/Methanol/Wasser¹

| Reaktionsnr. | Stoffmengenverhältnis [HCO_3] ⁻ : Resorcinol | Reaktionsdauer [min] | Temperatur [°C] | Druck ² [bar] | Ausbeute 2,4-DHBA [%] |
|--------------|--|----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 | 2,9 : 1 | 60 | 80 | 7 | 41 |
| 2 | 2,9 : 1 | 60 | 100 | 7 | 59 |
| 3 | 2,9 : 1 | 60 | 120 | 8 | 58 |
| 4 | 2,9 : 1 | 60 | 140 | 10 | 57 |
| 5 | 2,9 : 1 | 60 | 160 | 13 | 57 |
| 6 | 5,8 : 1 | 60 | 100 | 9 | 62 |
| 7 | 5,8 : 1 | 60 | 120 | 11 | 62 |
| 8 | 1,8 : 1 | 60 | 120 | 9 | 52 |
| 9 | 2,9 : 1 | 10 | 120 | 4 | 56 |
| 10 | 2,9 : 1 | 2 | 120 | 2 | 24 |

Das verwendete Mikrowellen-Gerät verfügt über eine interne Energieaufzeichnung, die die jeweils in den Reaktionsraum eingestrahlte Leistung registriert. Diese Energieaufzeichnungen wurden zunächst für die Abschätzung des Energiebedarfs

¹ handelsübliche Mischung zur Stabilisierung der ionischen Flüssigkeit: 50 % IL, 20 % Methanol, 30 % Wasser (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse)

² Druck, der durch die Reaktion selbst ohne weitere Beaufschlagung von außen im Reaktionsgefäß erzeugt wird

herangezogen und auf eine maximale Kapazitätsauslastung (Bestückung mit acht Reaktionsgefäßen gleichen Ansatzes) bezogen. Im Verlauf des Projektes konnte eine Energiebedarfsmessung durch den Leiter der Abteilung Elektrotechnik der Friedrich-Schiller-Universität Jena exemplarisch für eine Reaktionsdauer von 60 min bei zwei verschiedenen Synthesetemperaturen (120 °C bzw. 160 °C) durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass der Wirkungsgrad des Mikrowellengerätes (intern aufgezeichneter Energiebedarf * 100 % / extern gemessener Energieverbrauch) temperaturabhängig bei ca. 20 % liegt. Dieser Wirkungsgrad wurde in der Abschätzung des Energiebedarfs für die Synthesemikrowelle auf Basis der Gerät-internen Energieaufzeichnungen berücksichtigt. In Abbildung 43 in Abschnitt 10.1.2.1 wird exemplarisch anhand des Treibhauspotenzials der Einfluss beider Energiebedarfs-ermittlungen auf das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion dargestellt.

Als weiteres Reaktivmedium wurde DIMCARB, ein Addukt aus Dimethylamin und Kohlendioxid im Stoffmengenverhältnis 1,9 : 1, eingesetzt. Diese Reaktionen wurden in einem Miniautoklaven (MA) SR 16 von Amtec an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. In diesen Experimenten wurde bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 160 °C über einen Zeitraum von 30 bis 300 min gearbeitet. Das gewählte Stoffmengenverhältnis CO₂ : Resorcinol lag in allen Experimenten bei 3,2 : 1.

Darüber hinaus wurden im Miniautoklaven ebenfalls einige Versuche unter Verwendung eines Adduktes aus Monoethanolamin und CO₂ (Ethanolcarb) im Stoffmengenverhältnis von 3,6 : 1 durchgeführt. Auch hier wurde eine Reaktionstemperatur von 160 °C gewählt und die Reaktionsdauer über einen Bereich von 10 bis 330 min variiert. Bei diesen Reaktionen wurde ein Stoffmengenverhältnis CO₂ : Resorcinol von 3,1 : 1 gewählt.

Der Energiebedarf des Miniautoklaven während der Reaktionen wurde nicht gemessen. Von einer thermodynamischen Abschätzung des Energieverbrauchs wurde angesichts fehlender Angaben zum energetischen Wirkungsgrad des Gerätes abgesehen. Zur Bewertung des Energiebedarfs wurde daher in diesem Falle die Berechnung auf Basis der theoretischen Leistungsaufnahme herangezogen. Hierzu wurde der einfache Ansatz (siehe Tabelle 4) auf die maximale Synthesekapazität von 16 Reaktionsgefäßen extrapoliert und der Energiebedarf auf diese Substanzmengen angerechnet. Dies entspricht einer konservativen Vorgehensweise, da die theoretische Leistungsaufnahme, die dem Typenschild des verwendeten Gerätes oder den zugehörigen technischen Dokumenten entnommen werden kann, ein Maximum darstellt. Die tatsächlich benötigte Energie liegt i. d. R. niedriger.

Detaillierte Reaktionsbedingungen, die zur ökologischen Bewertung der Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Einsatz der Amin/CO₂-Addukte herangezogen wurden, können Tabelle 4 entnommen werden. Da für den Einsatz von Ethanolcarb ähnliche Selektivitäten und Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure gefunden wurden wie für

DIMCARB, werden in Tabelle 4 nur zwei ausgewählte Reaktionen (Reaktionsnr. 17 und 18) dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung der Reaktivmedien DIMCARB und Ethanolcarb

| Reaktionsnr. | Reaktiv-medium | Reaktions-dauer [min] | Umsatz Resorcinol [%] | Selektivität 2,4-DHBA [%] | Ausbeute 2,4-DHBA [%] |
|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| 11 | DIMCARB | 30,6 | 24 | 62,5 | 15 |
| 12 | DIMCARB | 45,6 | 27,45 | 56,3 | 15,45 |
| 13 | DIMCARB | 73,8 | 30 | 48,3 | 14,5 |
| 14 | DIMCARB | 117,3 | 32 | 39,4 | 12,6 |
| 15 | DIMCARB | 210 | 38,8 | 33 | 12,8 |
| 16 | DIMCARB | 331,9 | 39,6 | 31,8 | 12,6 |
| 17 | Ethanolcarb | 30 | 24 | 70 | 15,8 |
| 18 | Ethanolcarb | 60 | 30 | 50 | 16 |

Ziel der Verwendung dieser Reaktivmedien war einerseits die leichte Abtrennung und Rückführung der Medien aus dem Reaktionsgemisch, da sich insbesondere DIMCARB bei 61 °C in seine gasförmigen Bestandteile Dimethylamin und Kohlendioxid zersetzt. Andererseits sollte untersucht werden, ob die Waschlösungen, die bei der Kohlendioxid-Adsorption im Rahmen der Ammoniaksynthese entstehen, direkt als Reaktivmedien eingesetzt werden können, um so eine Entsorgung des Ethanolamin/CO₂-Gemisches zu vermeiden und ggf. Ethanolamin nach der Kolbe-Schmitt-Reaktion für den erneuten Einsatz in der Gaswäsche zurückzuführen. ^[163]

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden bereits erste Rückführungsversuche für das Reaktivmedium DIMCARB durchgeführt. ^[164] Hierbei konnten z. B. bei einer Destillationstemperatur von 70-90 °C und einer Kühlung mittels Eis/NaCl-Mischung Rückführungsausbeuten von 84 % erreicht werden. Im Anschluss an die Destillation des Mediums ist ggf. eine Regeneration mittels Einströmen von zusätzlichem Kohlendioxid die Einstellung des optimalen Stoffmengenverhältnisses von Dimethylamin und Kohlendioxid erforderlich, um die gewünschten Syntheseigenschaften (z. B. Viskosität) zu erhalten.

Die Isolierung und Reinigung des Rohproduktes wurde in Anlehnung an die am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführten Fällungsversuche ^[165] abgeschätzt, die in Abschnitt 5.1.1.2 ausführlicher beschrieben werden. Es wurde davon ausgegangen, dass durch die Fällung nur das Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure als Niederschlag erhalten wird, so dass keine weitere Produkttrennung des Hauptproduktes 2,4-Dihydroxybenzoesäure vom Nebenprodukt 2,6-Dihydroxybenzoesäure in die Betrachtungen einbezogen wurde. Diese Prozedur wurde ebenfalls für die ökologische Bewertung der Produktisolierung unter Rückführung der verwendeten Reaktivmedien DIMCARB und [EMIM][HCO₃] herangezogen.

Für ausgewählte Synthesen unter Implementierung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ wurde ein hypothetisches Aufarbeitungs- und Rückführungsverfahren in die ökologische Bewertung aufgenommen: Hierbei wird das Rohprodukt zunächst entsprechend der am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführten Fällungsmethode^[165] isoliert und die dabei entstandene ionische Flüssigkeit ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) durch Anionenaustausch mit Kaliumhydrogencarbonat wieder als $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ regeneriert^[166]. Allerdings konnte die Effizienz des Anionenaustauschs mit Kaliumhydrogencarbonat im Rahmen dieses Projektes nicht nachgewiesen werden. In der Praxis würden hierfür eher Anionenaustauscher-Harze eingesetzt werden.^[167] Auf Grund der schlechten Datenverfügbarkeit wurde jedoch auf die Bilanzierung dieser Regenerierungsmethode verzichtet.

5.1.1.2 *Datenbasis für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese*

Während die experimentellen Untersuchungen zur diskontinuierlichen Reaktionsführung auf die Nutzung von Reaktivmedien und die Applikation von Mikrowellenstrahlung fokussiert waren, wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz vorrangig die kontinuierliche Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in einem 1/16 Zoll-Kapillar-Mikroreaktor (Edelstahl, Länge: 1 m) untersucht. Hierbei wurden hauptsächlich wässrige Lösungen von Kaliumhydrogencarbonat, aber auch die ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ und $[\text{BMIM}][\text{HCO}_3]$ eingesetzt. Neben den Flussraten (16,8–545 mL/h) wurden auch die Reaktionstemperaturen (120–250 °C) variiert bzw. zusätzlich superkritisches Kohlendioxid in der wässrigen Synthese mit Kaliumhydrogencarbonat implementiert. Darüber hinaus wurde zu Beginn der experimentellen Untersuchungen eine diskontinuierliche Reaktion von Resorcinol und wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung als interne Referenzreaktion durchgeführt. Für alle Reaktionen wurde ein Stoffmengenverhältnis $[\text{HCO}_3]^-$: Resorcinol von 3 : 1 gewählt. Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Synthesebedingungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Erwärmung der Reaktionslösung erfolgte zunächst mit Hilfe eines konventionellen Ölbad. Die zum Aufheizen bzw. zum Kühlen/Quenchen benötigte elektrische Energie wurde durch Energiemessungen am Institut für Mikrotechnik Mainz während der Synthesen ermittelt. Lediglich für die Batch-Synthese lagen keine Energiemessdaten vor, so dass der Energiebedarf der diskontinuierlichen Synthese anhand der theoretischen Leistungsaufnahme des verwendeten Ölbad. abgeschätzt wurde.

Tabelle 5: Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung der kontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor unter Verwendung eines klassischen Ölbad für den Energieeintrag

| Reaktionsnr. | Reaktionsmedium | Volumenstrom [mL/h] | VWZ [s] | T [°C] | p [bar] | Ausbeute 2,4-DHBA [%] |
|--------------|---|---------------------|-----------------|--------|------------------|-----------------------|
| 19 | Wasser | Batch | 7200 | 100 | - | 40 |
| 20 | Wasser | 500 | 65 | 180 | 40 | 43 |
| 21 | Wasser | 198,1 | 22 ³ | 180 | 35 | 37 |
| 22 | Wasser | 198,1 | 11 | 250 | 35 | 27 |
| 23 | Wasser/sc-CO ₂ | 198,1 | 11 | 180 | 120 ⁴ | 37 |
| 24 | [EMIM][HCO ₃]/ Methanol/Wasser 50:20:30 Ma% | 198,1 | 11 | 180 | 35 | 51 |
| 25 | [BMIM][HCO ₃]/ Methanol/Wasser 50:20:30 Ma% | 198,1 | 11 | 180 | 35 | 44 |

Im Laufe des Projektes wurde ein elektrisch beheizter Mikroreaktor entwickelt und in der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure eingesetzt. Mit Hilfe dieses Reaktors konnten höhere Flussraten bzw. Durchsätze als im Kapillar-Mikroreaktor realisiert werden, so dass dieser Mikroreaktor für eine Etablierung des Pilotmaßstabes favorisiert wurde. Die Reaktionstemperaturen wurden im Bereich 160 bis 220 °C sowie die Flussraten von 672 bis 5352 mL/h variiert. Die im Rahmen der Experimente im elektrisch beheizten Mikroreaktor erzielten Ergebnisse, die für die ökologische Bewertung herangezogen wurden, werden in Tabelle 6 wiedergegeben. Auch bei diesen Reaktionen wurde ein konstantes Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 3 : 1 beibehalten sowie die benötigte Energie aufgezeichnet.

Tabelle 6: Ausgewählte experimentelle Ergebnisse im elektrisch beheizten Mikroreaktor für die ökologische Bewertung

| Reaktionsnr. | Reaktionsmedium | Volumenstrom [mL/h] | VWZ [s] | T [°C] | p [bar] | Ausbeute 2,4-DHBA [%] |
|--------------|-----------------|---------------------|---------|--------|---------|-----------------------|
| 26 | Wasser | 672 | 32 | 160 | 70 | 19 |
| 27 | Wasser | 672 | 32 | 180 | 70 | 31 |
| 28 | Wasser | 1338 | 16 | 180 | 70 | 29 |
| 29 | Wasser | 1944 | 11 | 180 | 70 | 23 |
| 30 | Wasser | 2676 | 8 | 180 | 70 | 20 |
| 31 | Wasser | 3294 | 6,5 | 180 | 70 | 19 |
| 32 | Wasser | 5352 | 4 | 180 | 70 | 10 |
| 33 | Wasser | 672 | 32 | 200 | 70 | 37 |
| 34 | Wasser | 672 | 32 | 220 | 70 | 36 |

³ Verwendung einer 2 m-Edelstahlkapillare

⁴ Hoher Druck zur Einstellung superkritischer Bedingungen

Weiterhin wurde der Einfluss der Flussgeschwindigkeit bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C untersucht. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen können Tabelle 16 in Abschnitt 10.1.1.2 entnommen werden.

Für zwei ausgewählte wässrige Kolbe-Schmitt-Synthesen wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz eine Aufarbeitung der Reaktionslösung und die Isolierung des Produktes vorgenommen. Hierbei wurde jeweils die über einen bestimmten Zeitraum aufgefangene Reaktionslösung unter Rühren in eine verdünnte Salzsäure-Lösung (pH 1,0) getropft. Zur Vervollständigung der Fällung wurde diese Lösung über Nacht gekühlt. Der erhaltene Niederschlag wurde schließlich filtriert und aus Wasser umkristallisiert.^[165] Für die Übertragung der Aufarbeitung auf weitere wässrige Kolbe-Schmitt-Ansätze wurde der Verlust an (Roh-) Produkt gemittelt, der durch diese Produktisolierung in den beiden durchgeführten Reaktionen entstand (ca. 33 %). Eine mögliche Optimierung des Verfahrens wurde jedoch nicht berücksichtigt. Für die Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Verwendung der ionischen Flüssigkeiten wurde die gleiche hypothetische Rückführungsprozedur für die ökologische Bewertung herangezogen wie sie in Abschnitt 5.1.1.1 erläutert wurde.

5.1.1.3 *Datenbasis für die industrielle Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure*

Zur Gegenüberstellung der im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Ergebnisse mit der konventionellen industriellen Synthese des Zielproduktes 2,4-Dihydroxybenzoesäure wurde eine Literatur- und Patentrecherche durchgeführt. Dabei konnten jedoch keine Verfahrensvorschriften im industriellen Maßstab ermittelt werden.

Es wurde jedoch eine Verfahrensvorschrift im Technikums- bzw. Pilotmaßstab^[168] gefunden. Hierbei wird Resorcinol in einem 35 L-Feststoffreaktor mit Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat versetzt und drei Stunden auf 120 °C erwärmt. Anschließend wird das abgekühlte Gemisch in Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mehrfach gewaschen und getrocknet. Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Substanzmengen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Verfahrensdaten für die Abschätzung des Umweltbelastungspotenzials der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab^[168]

| Input | | Output | |
|-------------------------|--------|--------------------------|---------|
| Resorcinol | 3,3 kg | 2,4-Dihydroxybenzoesäure | 4,1 kg |
| Kaliumhydrogencarbonat | 5 kg | Abfallstoffe | 62,2 kg |
| Natriumhydrogencarbonat | 10 kg | | |
| Wasser | 28 kg | | |
| Konz. Salzsäure | 20 kg | | |
| Energie (Wasserdampf) | 4,3 kg | Ausbeute | 88 % |

5.1.2 Definition der Untersuchungsziele

Im Rahmen des Fallbeispiel 1 wurden Experimente sowohl in der diskontinuierlichen als auch in der kontinuierlichen Verfahrensweise durchgeführt. Mit Hilfe der ökologischen Bewertung war es möglich, folgende Sachverhalte zu untersuchen:

Diskontinuierliche Verfahrensweise:

- 1) Bei welcher Reaktionstemperatur ist das Verhältnis von Energiebedarf und Reaktionsausbeute besonders günstig?
- 2) Hat die Reaktionsdauer einen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial?
- 3) Kann mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung Energie effizient in das Reaktionssystem eingetragen werden?
- 4) Welchen Einfluss hat das Stoffmengenverhältnis des CO₂-Precursors zu Resorcinol auf die Umweltwirkpotenziale?
- 5) Welches Reaktivmedium ist das ökologisch vorteilhaftere bezogen auf die Produktausbeute?

Kontinuierliche Verfahrensweise:

- 6) Welches Reaktionsmedium ist die ökologisch günstigste Variante?
- 7) Bei welcher Reaktionstemperatur werden die geringsten Umweltbelastungspotenziale verursacht?
- 8) Ist die Aufheizung mittels konventionellem Ölbad ökologisch günstiger als die Verwendung eines elektrisch beheizten Mikroreaktors?
- 9) Hat die Flussgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit einen Einfluss auf die Reaktionsausbeute?
- 10) Führt eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu niedrigen Umweltbelastungspotenzialen?

Außerdem standen folgende Fragestellungen im Mittelpunkt der Untersuchungen:

- 11) Welchen Einfluss hat die Aufarbeitung auf das Umweltbelastungspotenzial der gewählten Kolbe-Schmitt-Reaktion?
- 12) Ist der Energieeintrag mittels Mikrowellenstrahlung ökologisch vorteilhafter als konventionelle Methoden des Energieeintrags?
- 13) Ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahrensweise aus ökologischer Sicht zu bevorzugen?

5.1.3 Ergebnisse der ökologischen Bewertung

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Ergebnisse zur Beurteilung der zuvor genannten Untersuchungsziele aufgeführt. Weitere Ergebnisse der ökologischen Bewertung sind in Abschnitt 10.1.2 dargestellt. Alle Untersuchungsergebnisse wurden auf die funktionelle Einheit „Bereitstellung von 1 kg 2,4-Dihydroxybenzoesäure“ bezogen.

Sowohl in der diskontinuierlichen als auch in der kontinuierlichen Verfahrensweise wurden verschiedene Reaktionsparameter im Hinblick auf eine Erhöhung der Produktausbeute bzw. eine Reduktion des Umweltbelastungspotenzials variiert (Abbildung 9). Es wurden z. B. verschiedene Reaktionsmedien sowie unterschiedliche Arten des Energieeintrags gewählt. Darüber hinaus wurde der Reaktionsdruck in der diskontinuierlichen Verfahrensweise im Bereich von 2 bis 13 bar sowie in der kontinuierlichen Prozessführung im Bereich von 35 bis 120 bar variiert.

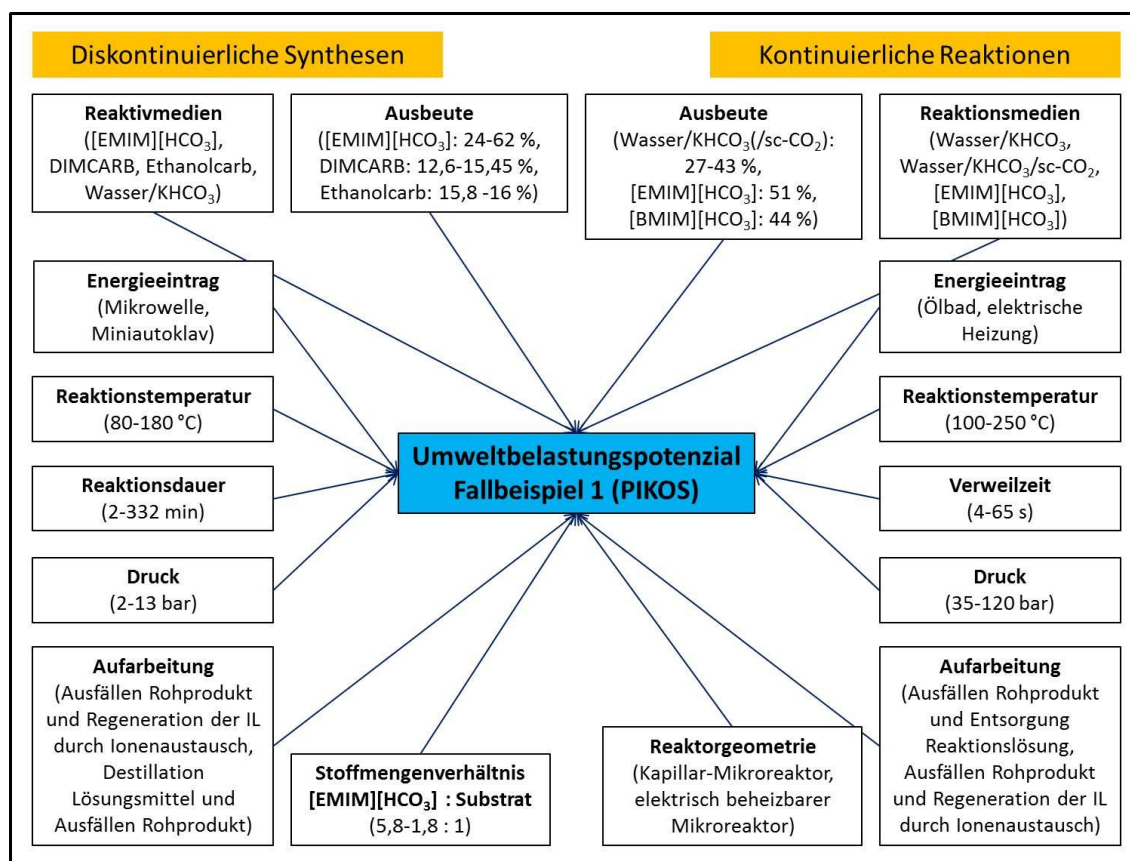


Abbildung 9: Reaktionsparameter mit möglichem Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthese (in Klammern: Variationsbreite im vorliegenden Fallbeispiel)

5.1.3.1 Diskontinuierliche Verfahrensweise

Alle Umweltwirkungen der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen wurden anhand der kontinuierlichen Reaktion unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] (Reaktionsnr. 24) auf 1 normiert, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der kontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen aus Abschnitt 5.1.3.2 zu gewährleisten. Zur besseren Übersicht und zur Vermeidung von Konfusionen bezüglich diskontinuierlicher und kontinuierlicher Reaktionen wird in diesem Abschnitt jedoch auf die Darstellung des Referenzszenarios verzichtet.

5.1.3.1.1 Einfluss von Reaktionstemperatur und Stoffmengenverhältnis bei Implementierung von [EMIM][HCO₃]

Das Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese unter Mikrowellen-Einstrahlung und Einsatz von [EMIM][HCO₃] bei einer Reaktionsdauer von

60 min wird in Abbildung 10 dargestellt. Neben der Reaktionstemperatur wurde hier zusätzlich das Stoffmengenverhältnis der ionischen Flüssigkeit in Bezug auf das Substrat Resorcinol variiert. Das Reaktivmedium $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ dominiert stark diese Umweltwirkkategorie. Allerdings weisen auch die Bereitstellung der elektrischen Energie für die Erzeugung der Mikrowellenstrahlung sowie die Entsorgung organischer Abfälle einen deutlichen Beitrag zum Treibhauspotenzial auf.

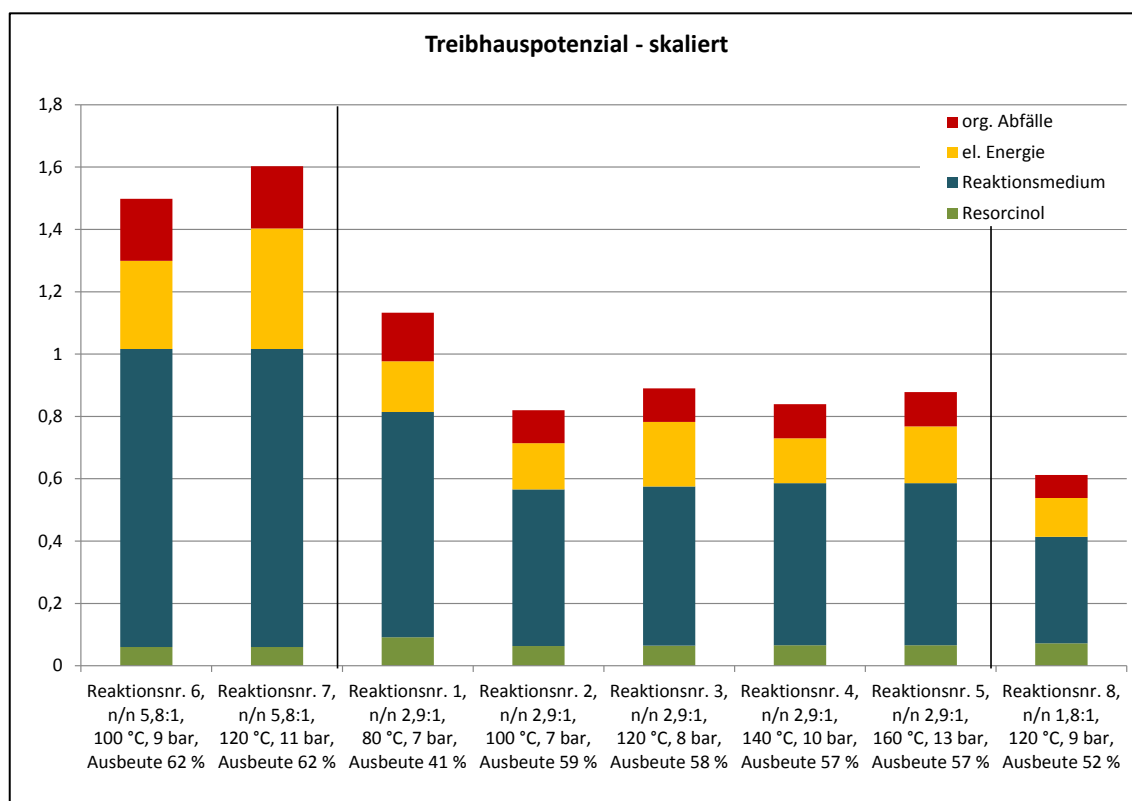


Abbildung 10: Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ und Resorcinol bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Synthesedauer von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellen-Energie

Bei einem konstanten Stoffmengenverhältnis $[\text{HCO}_3]^-$: Resorcinol 2,9 : 1 wird das Treibhauspotenzial signifikant von der erzielten Reaktionsausbeute bestimmt. Bei Variation des Stoffmengenverhältnisses wird allerdings die eingesetzte Menge an ionischer Flüssigkeit in Bezug auf das Substrat Resorcinol zum dominierenden Einflussfaktor. So weisen die Reaktionen mit einem Stoffmengenverhältnis $[\text{HCO}_3]^-$: Resorcinol von 5,8 : 1 (Reaktionsnr. 6, 7) ein um ca. 60 % erhöhtes Treibhauspotenzial gegenüber der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese mit einem Stoffmengenverhältnis $[\text{HCO}_3]^-$: Resorcinol von 1,8 : 1 (Reaktionsnr. 8) auf, obwohl die erzielten Ausbeuten jeweils 10 % höher sind.

5.1.3.1.2 Einfluss der Reaktionsdauer unter Verwendung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$

Zur Untersuchung, ob durch die Einstrahlung von Mikrowellen-Energie ökologische Vorteile aus der Verkürzung der Reaktionsdauern der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcinol abgeleitet werden können, wurden für die Reaktionstemperaturen 120 °C sowie 140 °C Reaktionsdauern von 60, 30, 10 und 2 min in einer

Mikrowelle des Typs SYNTHOS 3000 (Anton Paar) untersucht. In Abbildung 11 ist exemplarisch das Treibhauspotenzial für diese Untersuchungsszenarien bei 120 °C dargestellt. Für die Reaktionsdauer von 10 min lag bei 120 °C eine interne Leistungsaufzeichnung der Mikrowelle SYNTHOS 3000 vor. Zur Abschätzung des Energiebedarfs wurde daher die interne Leistungsaufzeichnung mit dem Wirkungsgrad, der für das 60-minütige Temperaturprogramm durch externe Messung ermittelt wurde, multipliziert. Für die Kolbe-Schmitt-Synthese mit einer Reaktionsdauer von 2 min im Mikrowellenfeld lagen jedoch weder interne Leistungsaufzeichnungen noch externe Energiemessungen vor. Um die mit dieser Reaktion verbundenen Umweltbelastungspotenziale dennoch abschätzen zu können, wurde auf die Energiebetrachtung zurückgegriffen, die für die Bewertung der 10-minütigen Reaktion herangezogen wurde.

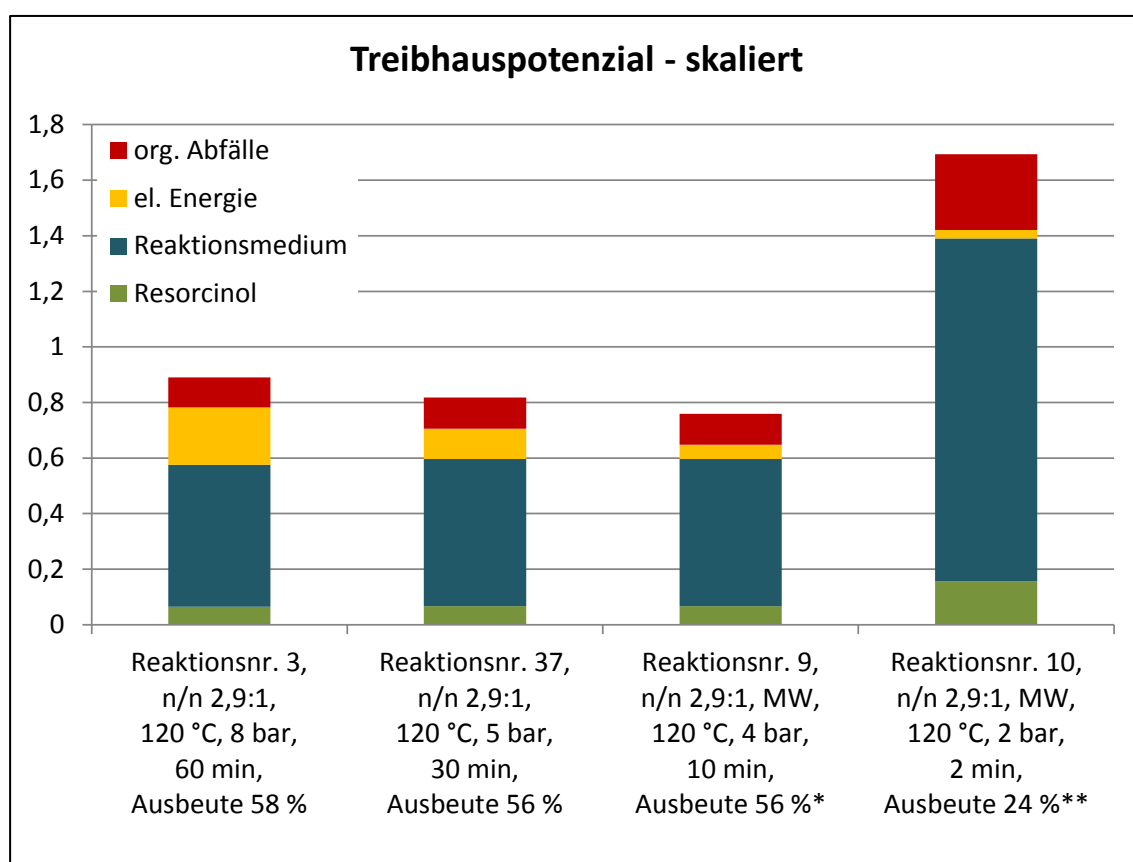


Abbildung 11: Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol 2,9 : 1 bei 120 °C unter Variation der Reaktionsdauern (*-Energie für Mikrowelle anhand Wirkungsgrad bei 60 min auf Basis interner Energieaufzeichnungen abgeschätzt, **-Energieabschätzung auf Basis des Ansatzes für 10 min)

Der Abbildung kann zunächst eine Reduktion des Treibhauspotenzials um ca. 15 % durch die Verkürzung der Reaktionszeit von 60 auf 10 min entnommen werden. Dabei unterscheiden sich die Reaktionsausbeuten lediglich um 2 %. Die Reduktion des Treibhauspotenzials dieser Szenarien resultiert somit vorrangig aus der Reduktion des Energiebedarfs zum Aufheizen des Reaktionsgemisches mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung. Im Gegensatz dazu ist das Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcinol mit einer Synthesedauer von 2 min um einen Faktor

von ca. 2 gegenüber der Synthese mit einer Reaktionszeit von 60 min erhöht. Hier scheint zwar der Energieverbrauch der Mikrowelle im präparativen Maßstab zur Erwärmung des Reaktionsgemisches noch niedriger zu sein als bei einer Reaktionsdauer von 10 min. Dieser Effekt wird jedoch durch die signifikant geringere Produktausbeute von 24 % überkompensiert.

5.1.3.1.3 Implementierung von DIMCARB und Ethanolcarb als potenzielle Reaktivmedien

Neben [EMIM][HCO₃] wurden weiterhin Amin-CO₂-Addukte in der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Reaktion eingesetzt, um deren Eignung als Reaktivmedien zu untersuchen. In Abbildung 12 (S. 56) sind daher zwei ausgewählte Synthesen unter Einsatz von Ethanolcarb sowie eine Versuchsreihe unter Einsatz von DIMCARB der Reaktion unter Nutzung von [EMIM][HCO₃] im Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol 5,8 : 1 gegenübergestellt.

Für beide Amin-CO₂-Addukte wurde ein hoher Beitrag der Energiebereitstellung zum Treibhauspotenzial gefunden. Dieser nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer zu. Der Grund hierfür ist die sinkende Ausbeute an Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure mit zunehmender Reaktionsdauer, da unter den gewählten Bedingungen die Bildung des Nebenproduktes 2,6-Dihydroxybenzoesäure begünstigt wird. Dieser Befund wurde sowohl für Ethanolcarb als auch für DIMCARB beobachtet. In Abbildung 12 (S. 56) sind daher nur die Reaktionen unter Implementierung von Ethanolcarb dargestellt, für die die höchsten Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure erhalten wurden (Reaktionsnr. 17 und 18). Für das Reaktivlösungsmittel DIMCARB wurde dieser Effekt jedoch detaillierter untersucht. Die Szenarien mit einer Synthesedauer von 30,6 bzw. 45,6 min weisen den geringsten Beitrag zur Wirkkategorie des Treibhauspotenzials auf. Diese beiden Szenarien scheinen somit trotz ihrer niedrigen Produktausbeuten von 15 bzw. 15,45 % wegen der geringen Vorketten-Belastung des Reaktivmediums DIMCARB ökologisch konkurrenzfähig zu den Synthesen unter Zugabe von [EMIM][HCO₃] zu sein.

Weiterhin ist zu beobachten, dass Ethanolcarb und DIMCARB trotz der geringen Produktausbeuten jeweils geringere Beiträge zum Treibhauspotenzial liefern als die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃]. Der Beitrag von Ethanolcarb zum Treibhauspotenzial ist ca. 32 % geringer als der Beitrag von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB weist einen um ca. 83 bis 87 % reduzierten Beitrag zum Treibhauspotenzial der untersuchten Kolbe-Schmitt-Reaktionen auf.

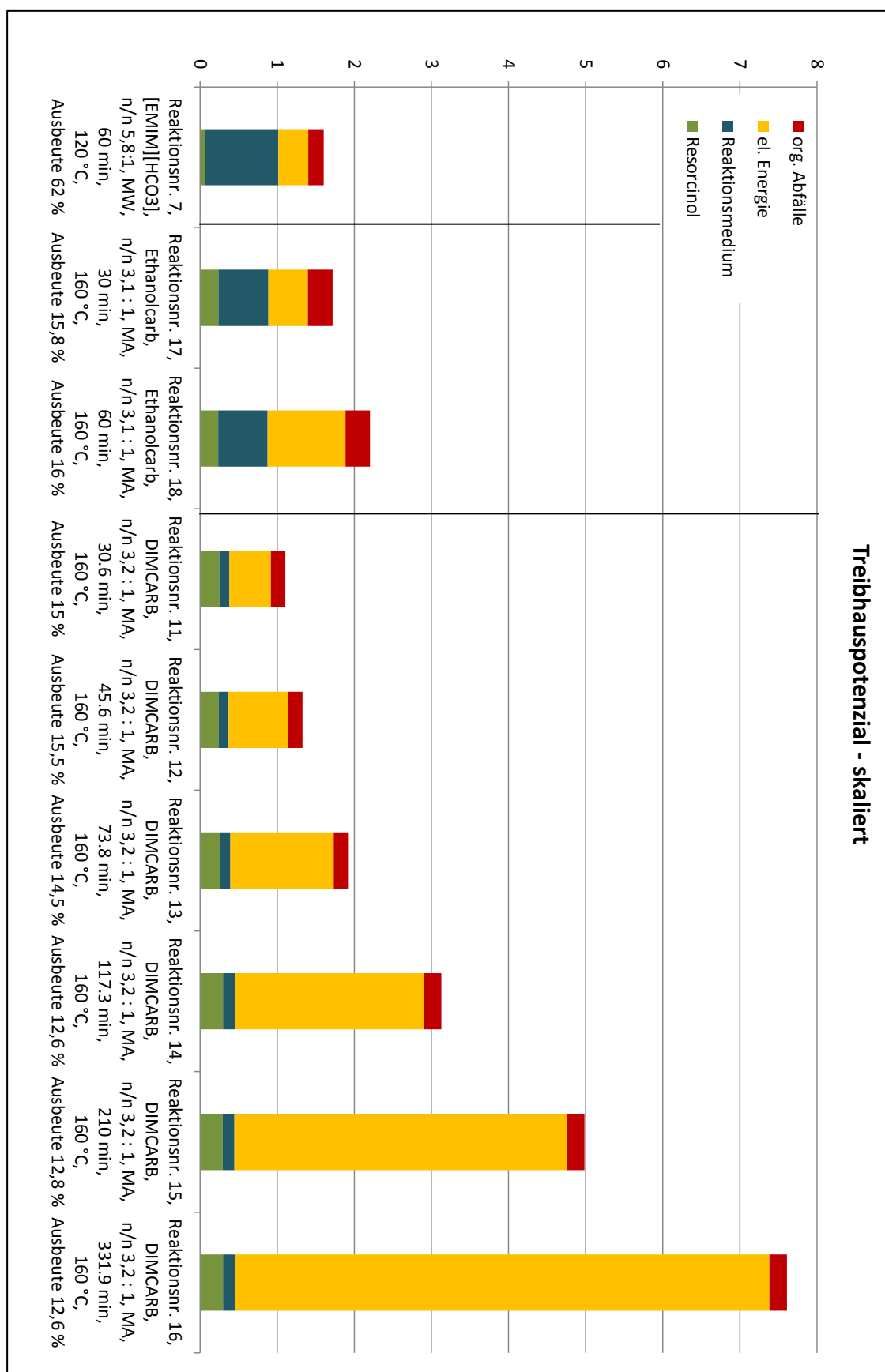


Abbildung 12: Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] im Mikrowellenfeld (links) sowie unter Einsatz von Ethanolcarb (Mitte) und DIMCARB im Miniautoklaven (rechts)

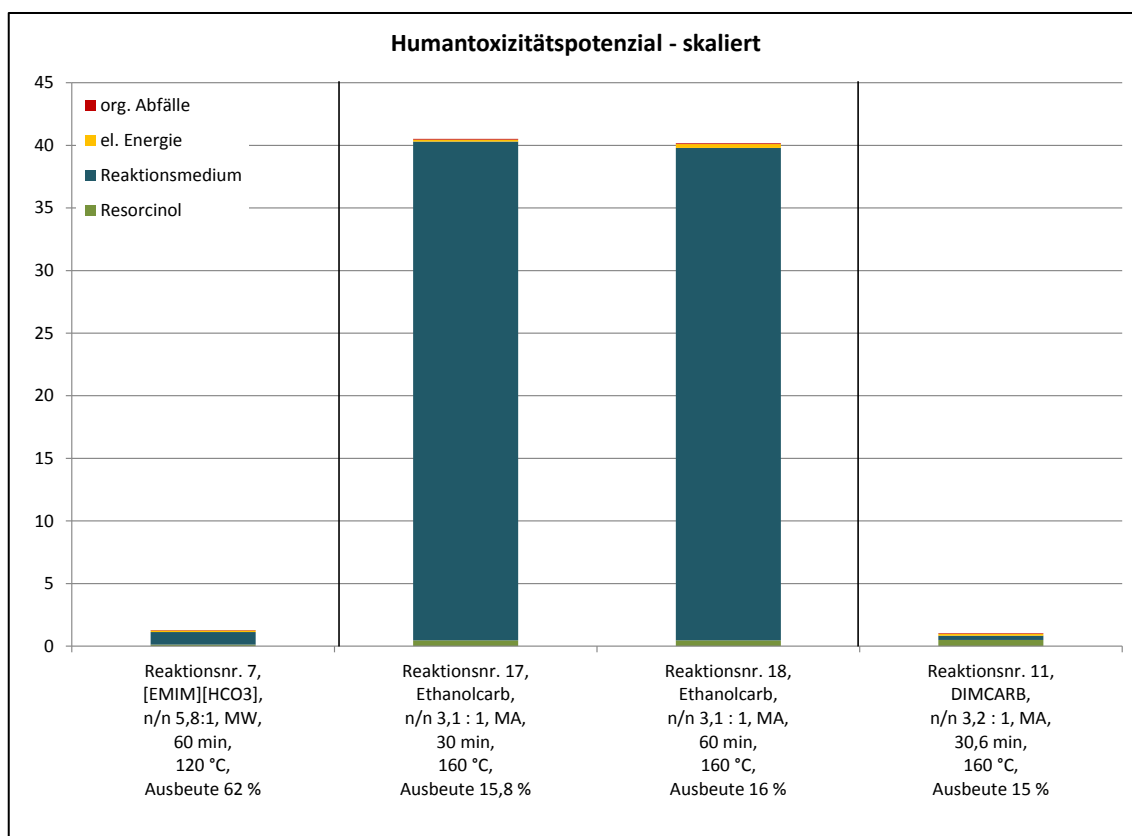


Abbildung 13: Humantoxizitätspotenzial für die Gegenüberstellung ausgewählter Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung verschiedener Reaktivmedien

Abbildung 13 gibt das Humantoxizitätspotenzial der Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Einsatz von Ethanolcarb gegenüber der Nutzung von [EMIM][HCO₃] sowie gegenüber der Reaktion mit dem geringsten Umweltbelastungspotenzial unter Zugabe von DIMCARB wieder. Im Vergleich zu dem Einsatz von [EMIM][HCO₃] im molaren Verhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 5,8 : 1 ist die Synthese unter Einsatz von Ethanolcarb um einen Faktor von ca. 31 erhöht. Ursache hierfür ist der hohe Beitrag der Bereitstellung von Monoethanolamin. Allerdings wurde im Rahmen der ökologischen Bewertung in Anbetracht der zur Verfügung stehenden Datenbasis nicht berücksichtigt, dass das Monoethanolamin-CO₂-Gemisch potenziell aus den Gaswaschanlagen der Ammoniak-Produktion Verwendung finden könnte. In diesem Falle müsste für das Reaktivmedium eine Allokation vorgenommen werden, um das Umweltbelastungspotenzial der eingesetzten Lösung sachgerecht zu vermindern. Auf Grund der Datenlage war eine solche Allokation im Rahmen dieses Fallbeispiels jedoch nicht möglich.

In den Abbildungen wurden jedoch die möglichen Aufarbeitungs- und Rückführungsprozeduren für die jeweiligen Medien noch nicht berücksichtigt, so dass eine abschließende Beurteilung der relativen ökologischen Vorteilhaftigkeit eines Mediums gegenüber den jeweils anderen hier noch nicht abschließend beurteilt werden kann. In weiteren Betrachtungen wird nur noch das Szenario mit dem

geringsten Umweltbelastungspotenzial in Bezug auf die mögliche Implementierung von DIMCARB (Reaktionsnr. 11) in die Diskussionen einbezogen.

5.1.3.1.4 Einfluss der Aufarbeitung

Der Fokus der experimentellen Untersuchungen lag in beiden Projektteilen jeweils auf der Etablierung und dem Vergleich verschiedener Synthesealternativen der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure. Dennoch wurden einige Untersuchungen zur Produktisolierung und Rückführbarkeit der Reaktivmedien durchgeführt. In Anbetracht der gasförmigen Ausgangsstoffe zur Bildung von DIMCARB und dem vergleichsweise niedrigen Zersetzungspunkt wurden die Untersuchungen in der diskontinuierlichen Verfahrensweise auf die Rückführbarkeit von DIMCARB konzentriert. Dabei wurden sowohl mit reinen DIMCARB-Lösungen als auch mit realen Reaktionsgemischen die Destillation und Re-Kondensierung von Dimethylamin und Kohlendioxid untersucht.^[164] In Abhängigkeit von der Destillations- und Kühltemperatur wurden jeweils unterschiedliche Rückführungsausbeuten und Rekondensationszusammensetzungen erhalten.

Bei der Bilanzierung der Rückführung wurde davon ausgegangen, dass aus der (abgekühlten) Reaktionslösung zunächst DIMCARB bei 90 °C abdestilliert wird und in einem Vorlagengefäß, das mit einer (Wasser-)Eis/NaCl-Mischung gekühlt wird, auskondensiert. Zu dem verbleibenden Rückstand, der weiterhin das Rohprodukt enthält wird schließlich in Anlehnung an die am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführte Aufarbeitung der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese^[165] Salzsäure zur Hydrolyse des Produktes zugegeben, das dabei ausfällt. Das Rohprodukt kann anschließend gewaschen und getrocknet werden. Der verbleibende Rückstand wird als organischer Abfall entsorgt.

Zur Rückführung von [EMIM][HCO₃] wurden jedoch im Rahmen dieses Fallbeispiels keine konkreten experimentellen Untersuchungen durchgeführt. Infolge des hohen Beitrags der Bereitstellung ionischer Flüssigkeiten zum Umweltbelastungspotenzial der untersuchten Kolbe-Schmitt-Synthese sowie unter ökonomischen Gesichtspunkten ist die Rückführung dieser Reaktionsmedien eine essenzielle Voraussetzung zur Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten. Aus diesem Grund wurde die Produktisolierung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit anhand hypothetischer Betrachtungen in die ökologische Bewertung der Kolbe-Schmitt-Synthese aufgenommen. Dabei wurde in Anlehnung an die am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführte Aufarbeitung^[165] zunächst eine Isolierung des Produktes mittels Fällung berücksichtigt und anschließend eine Regeneration der ionischen Flüssigkeit durch Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat angenommen.^[166] Nicht umgesetztes Resorcinol verbleibt dabei im Reaktionsmedium und könnte somit in die Reaktion zurückgeführt werden. Angesichts fehlender experimenteller Untersuchungen konnte für diese hypothetische Aufarbeitungsprozedur die Validität der getroffenen Annahmen nicht überprüft werden.

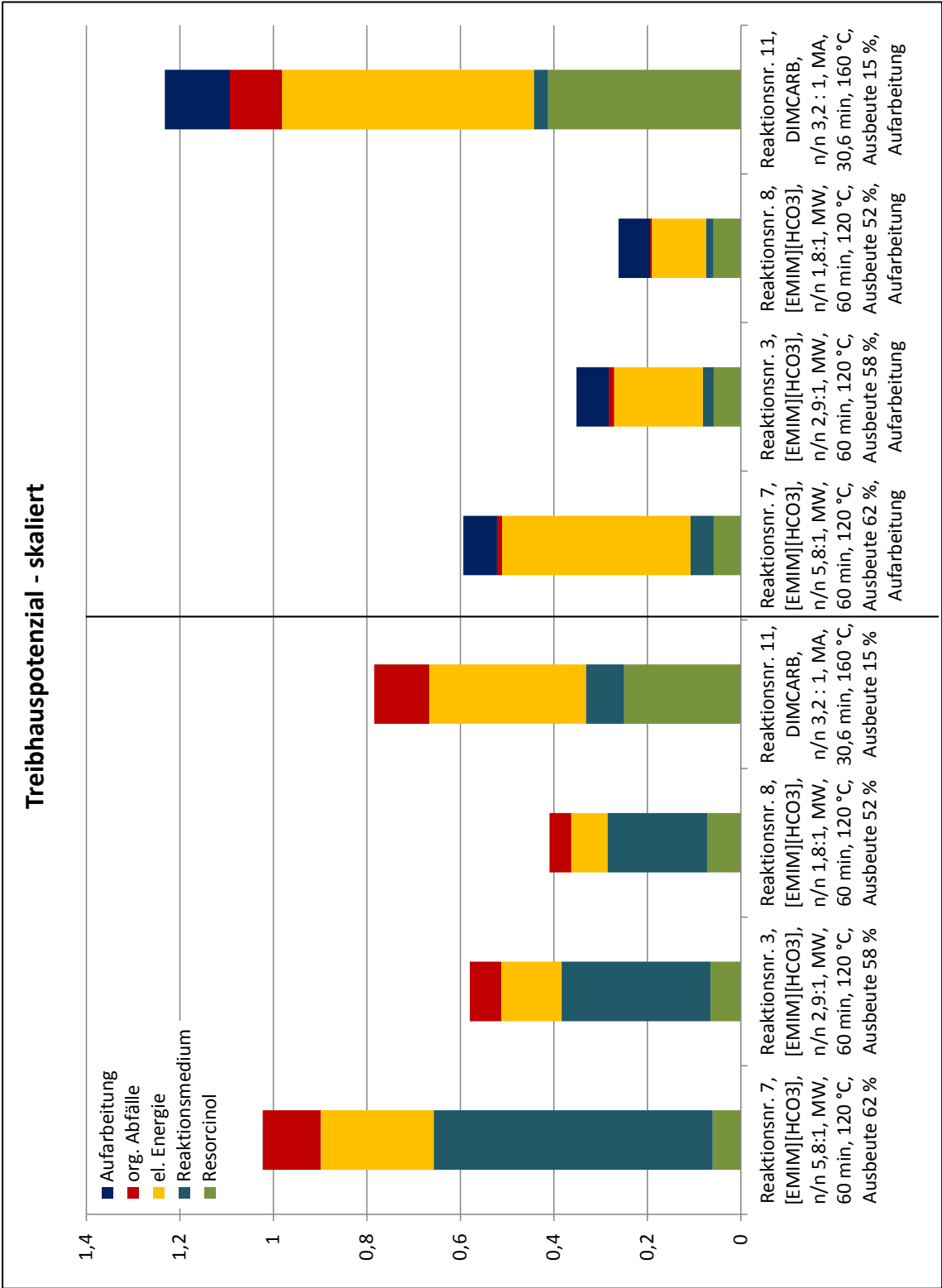


Abbildung 14: Treibhauspotenzial für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB ohne (links) und mit Aufarbeitung (rechts)

In Abbildung 14 (S. 59) sind für einige ausgewählte diskontinuierliche Synthesen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB mit Berücksichtigung der Produktisolierung die Treibhauspotenziale der Reaktionen ohne Aufarbeitung der Reaktionslösung den Treibhauspotenzialen gegenübergestellt, die sich aus der Produktisolierung und Rückführung des jeweiligen Mediums ergeben würden. Darin sind deutliche Unterschiede in der Auswirkung der Aufarbeitungsprozedur der betrachteten Szenarien zu erkennen. Für die Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] könnte das Treibhauspotenzial durch die Betrachtung der Produktisolierung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit signifikant um 46 bis 48 % gegenüber der Bewertung der reinen Reaktionen (ohne Aufarbeitung) reduziert werden. Dies resultiert aus dem deutlich geringeren Bedarf an ionischer Flüssigkeit. Darüber hinaus wurde in diesen Szenarien die Rückführung des nicht in der Reaktion verbrauchten Resorcinols angenommen. Auf diese Weise wird ein evtl. bei der Ausfällung des Produktes auftretender Substanzverlust kompensiert.

Unter Zugabe von DIMCARB steigt jedoch der Beitrag zum Treibhauspotenzial. Dieser Befund ist hauptsächlich auf den Substanzverlust an Rohprodukt bei der Ausfällung aus dem Rückstand zurückzuführen. Hieraus resultieren ein höherer Bedarf an frischem Resorcinol sowie eine Erhöhung des Energiebedarfs für die Kolbe-Schmitt-Synthese. Für dieses Reaktionsmedium wurde keine Rückführung von Resorcinol angenommen, da das Substrat bei der Fällung des Rohproduktes in der Lösung bleibt und infolge des hohen Siedepunktes (277 °C) eine destillative Abtrennung zunächst nicht in die Betrachtungen einbezogen wurde. Der Effekt der niedrigen Produktausbeute wird somit durch die Berücksichtigung der Aufarbeitung verstärkt.

Weiterhin wird das Treibhauspotenzial dieser Szenarien bei Berücksichtigung der Aufarbeitung signifikant von der Bereitstellung der Energie während der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure dominiert. Dies resultiert aus dem geringen elektrischen Wirkungsgrad der verwendeten Synthesemikrowelle bzw. der Abschätzung des Energiebedarfs für den Miniautoklaven anhand der elektrischen Leistungsaufnahme sowie aus dem Verlust an Rohprodukt während der Fällung.

Die diskontinuierliche Synthese unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 1,8 : 1 unter Berücksichtigung der Aufarbeitung weist den geringsten Beitrag zum jeweiligen Umweltbelastungspotenzial auf. Dies verdeutlicht nochmals die Bedeutung eines möglichst geringen Stoffmengenverhältnisses von ionischer Flüssigkeit zum Substrat Resorcinol.

5.1.3.2 *Kontinuierliche Verfahrensweise*

Auch in diesem Abschnitt wurden alle Umweltwirkungen der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen anhand der kontinuierlichen Reaktion unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] (Reaktionsnr. 24) auf 1 normiert. Weiterhin enthalten die Beschriftungen der jeweils betrachteten Szenarien neben den Reaktionsbedingungen zusätzlich die Angabe der entsprechenden Raum-Zeit-Ausbeute (RZA in kg/h m³).

5.1.3.2.1 Vergleich verschiedener Reaktionsmedien im Kapillarmikroreaktor

Dem Treibhauspotenzial der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen im Kapillar-Mikroreaktor (Abbildung 15) kann entnommen werden, dass die Reaktionen unter Verwendung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] (Reaktionsnr. 24, 25) signifikant höhere Beiträge zum Umweltbelastungspotenzial aufweisen als die Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung. Bei Einsatz der ionischen Flüssigkeiten ist neben dem dominierenden Einfluss der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten ein signifikanter Beitrag der Entsorgung organischer Reaktionsabfälle zu erkennen.

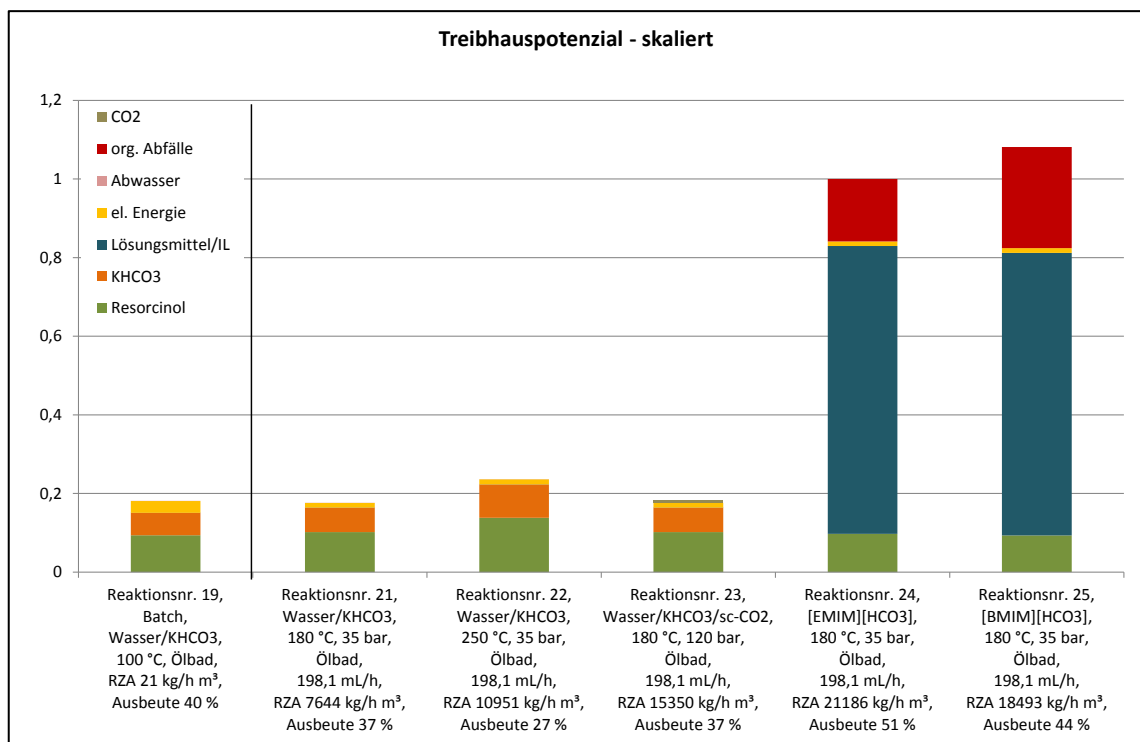


Abbildung 15: Treibhauspotenzial für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links)

Im Gegensatz dazu werden die Kolbe-Schmitt-Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung stark von der Bereitstellung der Ausgangsstoffe Resorcinol und Kaliumhydrogencarbonat maßgeblich beeinflusst, so dass ein signifikanter Zusammenhang zwischen der erzielten Reaktionsausbeute und dem Umweltbelastungspotenzial der jeweiligen Reaktionen zu beobachten ist. So weist die diskontinuierliche Reaktion, die als interne Referenzreaktion durchgeführt wurde, mit einer Ausbeute von 40 % (Reaktionsnr. 19) ein um 23 % geringeres Treibhauspotenzial auf als die kontinuierliche Synthese bei 250 °C und 35 bar mit einer Ausbeute von 27 % (Reaktionsnr. 22). Auch ein zusätzlicher Eintrag von superkritischem Kohlendioxid (Reaktionsnr. 23) hat kaum Einfluss auf das Treibhauspotenzial, da keine Ausbeutesteigerung gegenüber der kontinuierlichen Reaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Flussgeschwindigkeit) ohne sc-CO₂ erzielt werden konnte.

Bei den dieser Abbildung zu Grunde liegenden Berechnungen wurde die Annahme getroffen, dass die ionischen Flüssigkeiten sowie nicht umgesetztes Resorcinol ebenso wie die wässrigen Reaktionslösungen entsorgt und nicht rezykliert werden.

5.1.3.2.2 Einfluss von Reaktionstemperatur und Flussrate im elektrisch beheizten Mikroreaktor

In Abbildung 16 sind die Treibhauspotenziale kontinuierlicher wässriger Kolbe-Schmitt-Synthesen bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten und einer Reaktionstemperatur von 180 °C dargestellt. Dabei wurde eine Flussrate von 500 mL/h bereits im Kapillar-Mikroreaktor mit Ölbad-Beheizung (Reaktionsnr. 20) mit einer Ausbeute von 43 % realisiert (links). Alle weiteren dargestellten Reaktionen wurden im elektrisch beheizten Mikroreaktor durchgeführt.

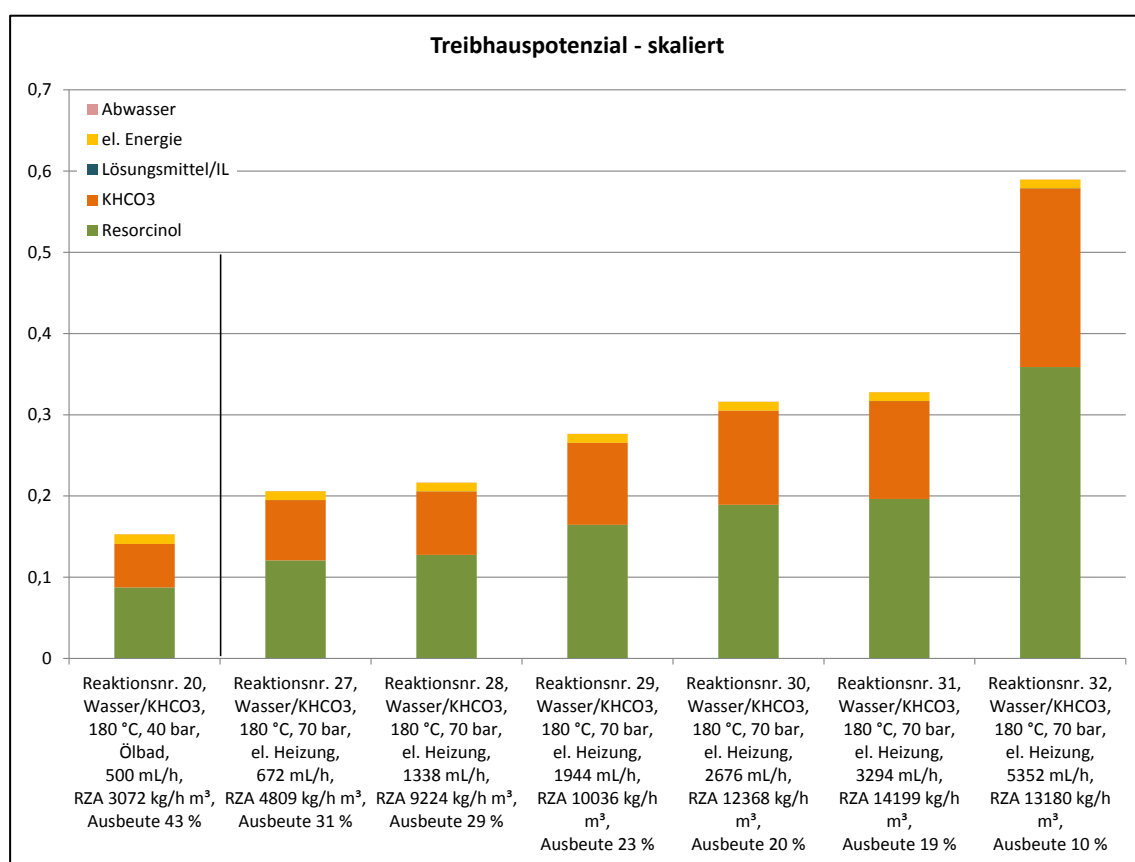


Abbildung 16: Treibhauspotenzial der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im Kapillar-Mikroreaktor (links) sowie im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei unterschiedlichen Flussraten

Ebenso wie im Kapillarmikroreaktor spiegelt sich auch hier der starke Einfluss der Reaktionsausbeute innerhalb der kontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Reaktionen von Resorcinol in wässriger KHCO₃-Lösung bei unterschiedlichen Volumenströmen wider. Die höchste Ausbeute wurde im Kapillar-Mikroreaktor erhalten, so dass diese Reaktion das geringste Treibhauspotenzial der ausgewählten Reaktionen aufweist. Im elektrisch beheizten Mikroreaktor sank hingegen die Ausbeute mit zunehmendem Volumenstrom, so dass der höchste Beitrag zum Treibhauspotenzial bei einem Volumenstrom von 5352 mL/h (Reaktionsnr. 32) gefunden wurde.

Weiterhin zeigt sich, dass sich im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei konstantem Volumenstrom die Anwendung höherer Reaktionstemperaturen vorteilhaft auf die Reaktionsausbeute und somit auch auf das Umweltbelastungspotenzial auswirkt, das exemplarisch anhand des Treibhauspotenzials in Abbildung 17 dargestellt ist.

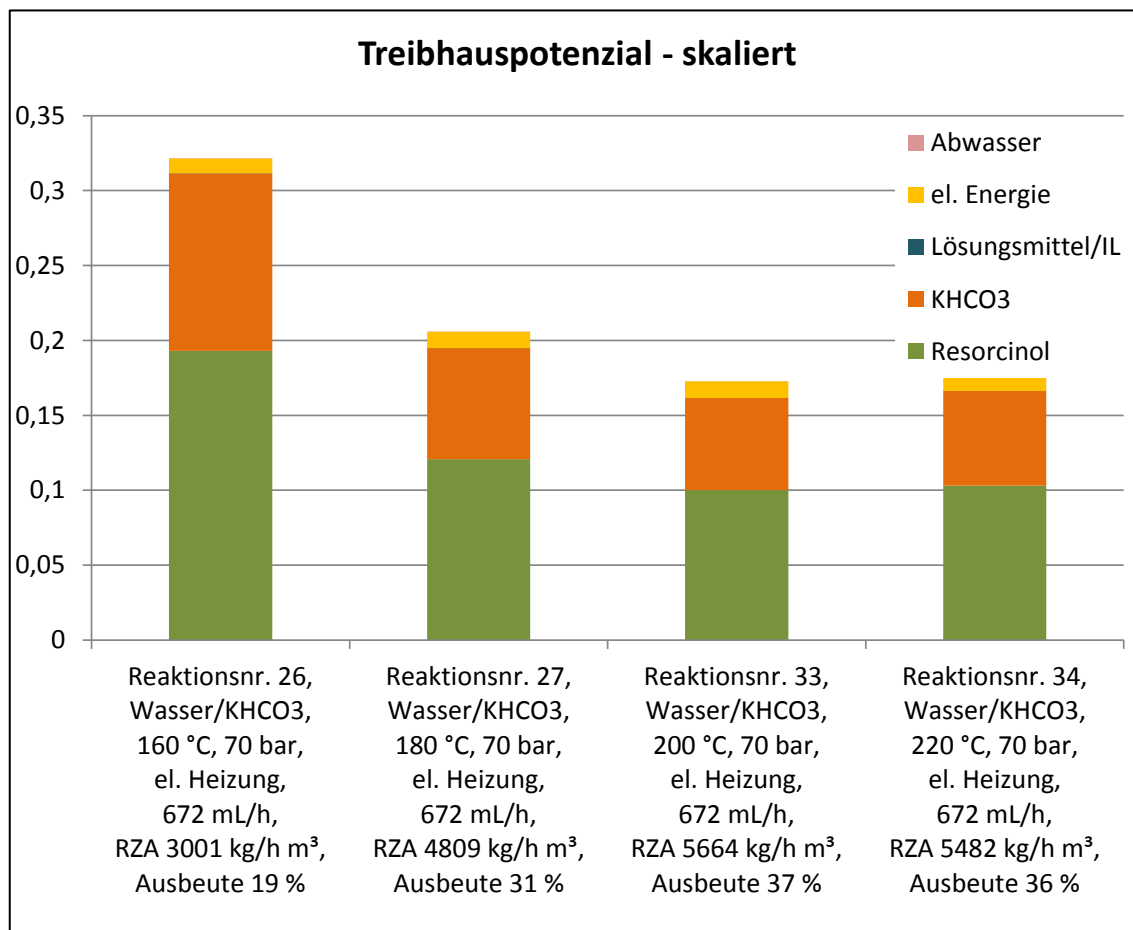


Abbildung 17: Treibhauspotenzial der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei konstanten Flussgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Temperaturen

In diesen Reaktionen korreliert das Umweltbelastungspotenzial auch mit der Raum-Zeit-Ausbeute, da das niedrigste Treibhauspotenzial bei der höchsten Raum-Zeit-Ausbeute von 5664 kg/h m³ (Reaktionsnr. 33) gefunden wurde. Allerdings trifft diese Aussage nur zu, wenn, wie in Abbildung 17, die Raum-Zeit-Ausbeute direkt mit der erzielten Reaktionsausbeute zusammenhängt.

5.1.3.2.3 Einfluss der Aufarbeitung

In Abbildung 18 (S. 65) ist das Treibhauspotenzial verschiedener wässriger Synthesen (diskontinuierliche Reaktion, Kapillar-Mikroreaktor, elektrisch beheizter Mikroreaktor) sowie der beiden kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] ohne und mit Aufarbeitung dargestellt. Hierin ist zu erkennen, dass das Treibhauspotenzial der wässrigen Prozesse durch Berücksichtigung der Produktisolierung gegenüber der Bewertung ohne Berücksichtigung der Aufarbeitung um einen Faktor von 1,5 bis 1,6 zunimmt. Dieser Effekt

wird hauptsächlich durch den Produktverlust während der Fällung verursacht, der die Gesamtausbeute der Reaktion reduziert.

Ein gänzlich anderes Resultat ergibt sich für die kontinuierlich geführten Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten. Mit Hilfe der hypothetischen Rückführungsprozedur könnte hier eine Reduktion des Treibhauspotenzials dieser Synthesen um ca. 80 % erreicht werden. Darüber hinaus könnte durch die Rückführung der ionischen Flüssigkeit auch nicht-umgesetztes Substrat Resorcinol wieder in die Reaktion zurückgeführt werden, so dass die bei der Fällung des Rohproduktes entstehenden Verluste kaum einen Einfluss auf das Treibhauspotenzial dieser Szenarien haben. Aus ökologischer Sicht ist daher der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Reaktivmedien in der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcinol bei effizienter Produktisolierung und Lösungsmittlrückführung vorteilhafter als die Verwendung wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einbezug der Produktisolierung und Aufarbeitung in die ökologische Bewertung von grundlegender Bedeutung ist, da sich – wie im Rahmen dieses Fallbeispiels gezeigt werden konnte – die Ergebnisse der Bewertung durch die Aufarbeitung umkehren können.

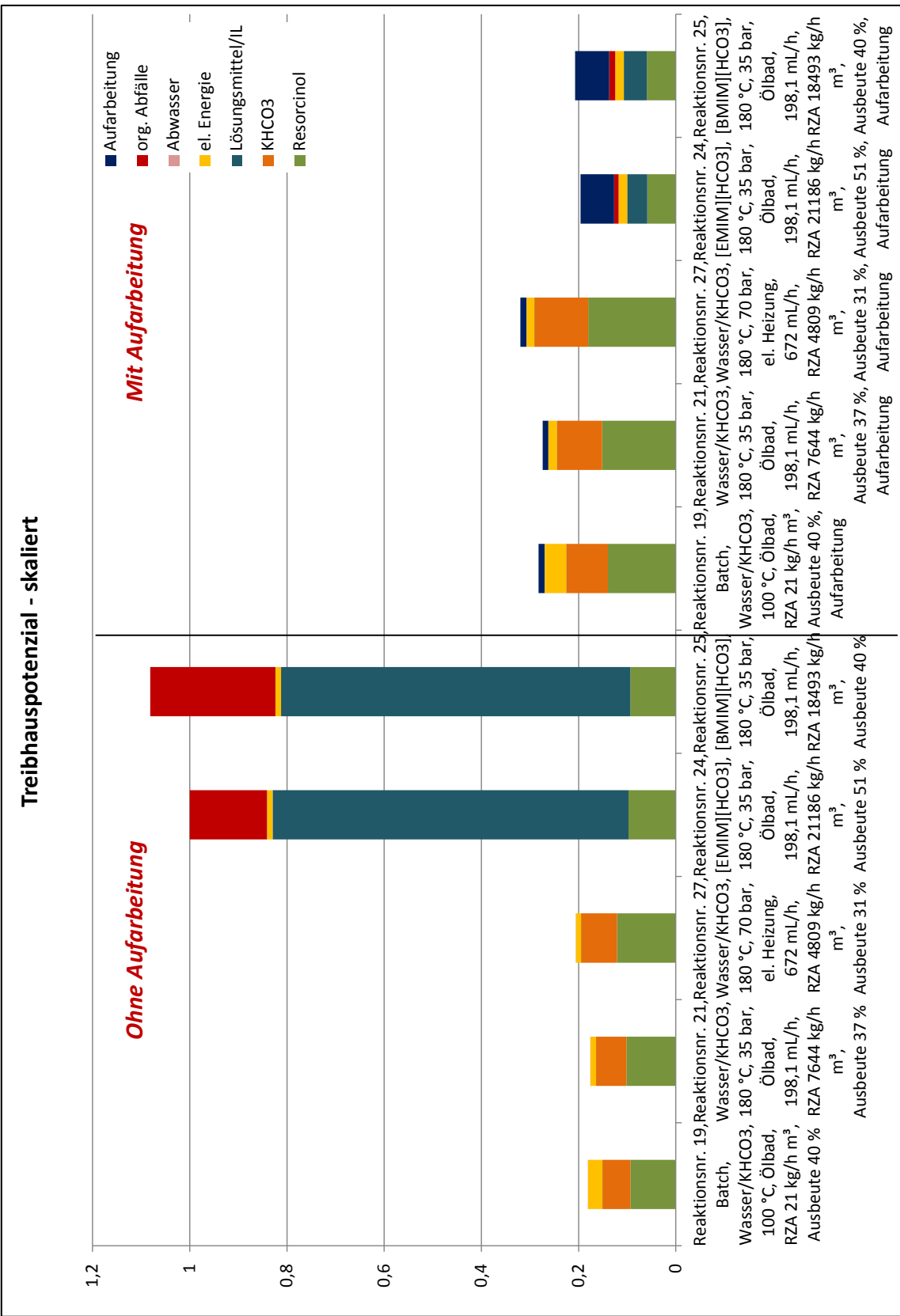


Abbildung 18: Treibhauspotenzial für ausgewählte Kolbe-Schmitt-Reaktionen ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur

5.1.3.3 *Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Untersuchungen in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Prozessführung*

5.1.3.3.1 Zusammenführung der Ergebnisse aus der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktionsführung

Anhand des Treibhauspotenzials werden in Abbildung 19 (S. 67) exemplarisch die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsabschnitte zur Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure zusammengefasst. In den dargestellten Szenarien ist deutlich zu sehen, dass ohne die Berücksichtigung von Aufarbeitungs- und Lösungsmittel-Rückführungsszenarien die Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung ökologisch vorteilhafter gegenüber der Verwendung reaktiver Medien sind.

Das Reaktivmedium DIMCARB ist in Anbetracht der geringen Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure derzeit noch ökologisch ungünstiger als der Einsatz von [EMIM][HCO₃] oder wässriger KHCO₃-Lösungen. Darüber hinaus wurde für die Synthese in DIMCARB ein hoher Beitrag der elektrischen Energie zur Durchführung der Reaktion ermittelt. Bei weiteren Untersuchungen in diesem Reaktionsmedium ist daher neben der Erhöhung der Ausbeute und der effizienten Rückführung des Mediums auch die signifikante Reduktion des Energiebedarfs nötig, um mit der Reaktionsführung in wässrigen Medien oder in ionischer Flüssigkeit konkurrieren zu können.

Unter Berücksichtigung der Produktisolierung und Rückführungsprozeduren für die Reaktivmedien zeigt sich weiterhin, dass durch die unvollständige Ausfällung des Rohproduktes aus wässriger Lösung höhere Umweltbelastungspotenziale hervorgerufen werden. Sofern eine effiziente Methode zur Rückführung der ionischen Flüssigkeiten etabliert werden kann, können Kolbe-Schmitt-Synthesen in diesen Reaktionsmedien ökologisch konkurrenzfähig zu den Reaktionen in wässriger Lösung sein.

Im Rahmen der Untersuchungen zur diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Reaktion im Mikrowellenfeld unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Applikation von Mikrowellen-Energie infolge des niedrigen Wirkungsgrades höhere Beiträge der Energiebereitstellung zum Umweltbelastungspotenzial der Synthese hervorruft. Dieser Effekt wird insbesondere durch die Berücksichtigung der Produktisolierung und Medienrückführung verstärkt, da der Syntheszyklus infolge der unvollständigen Ausfällung an Rohprodukt häufiger durchlaufen werden muss.

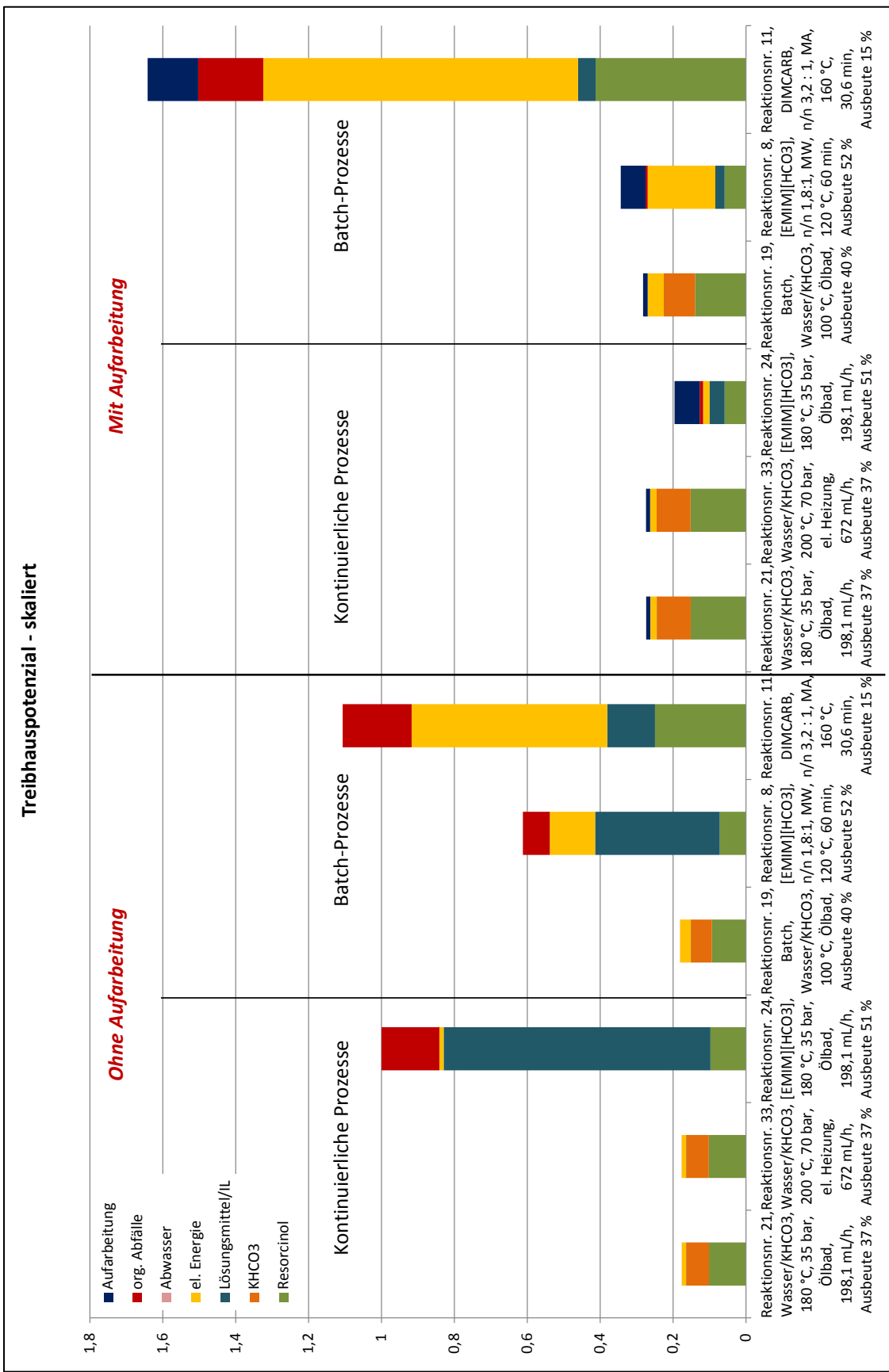


Abbildung 19: Treibhauspotenzial der wichtigsten Ergebnisse der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur

Aus ökologischer Sicht ist bei der Verwendung von [EMIM][HCO₃] ein möglichst geringer molarer Überschuss der eingesetzten ionischen Flüssigkeit gegenüber Resorcinol zu bevorzugen. Innerhalb der untersuchten Szenarien erwies sich trotz geringerer Reaktionsausbeuten ein molares Verhältnis [EMIM][HCO₃] zu Resorcinol von 1,75 : 1 als ökologisch vorteilhafter als ein molares Verhältnis von 2,9 : 1. Hingegen wurde in den Experimenten in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung stets ein molares Verhältnis KHCO₃ zu Resorcinol von 3 : 1 verwendet. In weiteren experimentellen Untersuchungen sollte daher überprüft werden, ob eine Verringerung des molaren Überschusses an Kaliumhydrogencarbonat gegenüber dem Substrat Resorcinol in Anlehnung an die Untersuchungen in [EMIM][HCO₃] unter Beibehaltung der Reaktionsausbeuten realisiert werden kann.

Angesichts der geringen Unterschiede in den Reaktionsausbeuten kann der Abbildung 19 weiterhin nur ein geringer Vorteil der kontinuierlichen Synthesen gegenüber den diskontinuierlichen Reaktionen entnommen werden. Positiv wirken sich jedoch die Nutzung konventioneller Energieeintragsmöglichkeiten wie Ölbad oder elektrische Beheizung gegenüber Mikrowellen-gestützten Reaktionen bzw. der Synthese im Miniautoklaven aus.

5.1.3.3.2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der industriellen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure

Anhand des Treibhauspotenzials wurde der Prozess im Feststoffreaktor einigen ausgewählten Ergebnissen, die im Rahmen dieses Projektes erzielt wurden, gegenübergestellt (Abbildung 20). Infolge der hohen Ausbeute von 89 %, ist das Umweltbelastungspotenzial der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab deutlich geringer als die im Rahmen dieses Projektes entwickelten Prozesse.

Allerdings kann hier nochmals gezeigt werden, dass der Einbezug der Produktisolierung und Medienrückführung insbesondere bei der Nutzung von [EMIM][HCO₃] einen signifikanten Beitrag zur Reduktion des Umweltbelastungspotenzials der Reaktionen im Labormaßstab leistet. Sofern für die Reaktionen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] eine Erhöhung der Reaktionsausbeute erreicht werden kann, könnten diese Verfahren bei einer effizienten Rückführung des Reaktivmediums und des nicht-umgesetzten Resorcinols ökologisch mit der hier betrachteten Reaktion im Technikumsmaßstab konkurrieren.

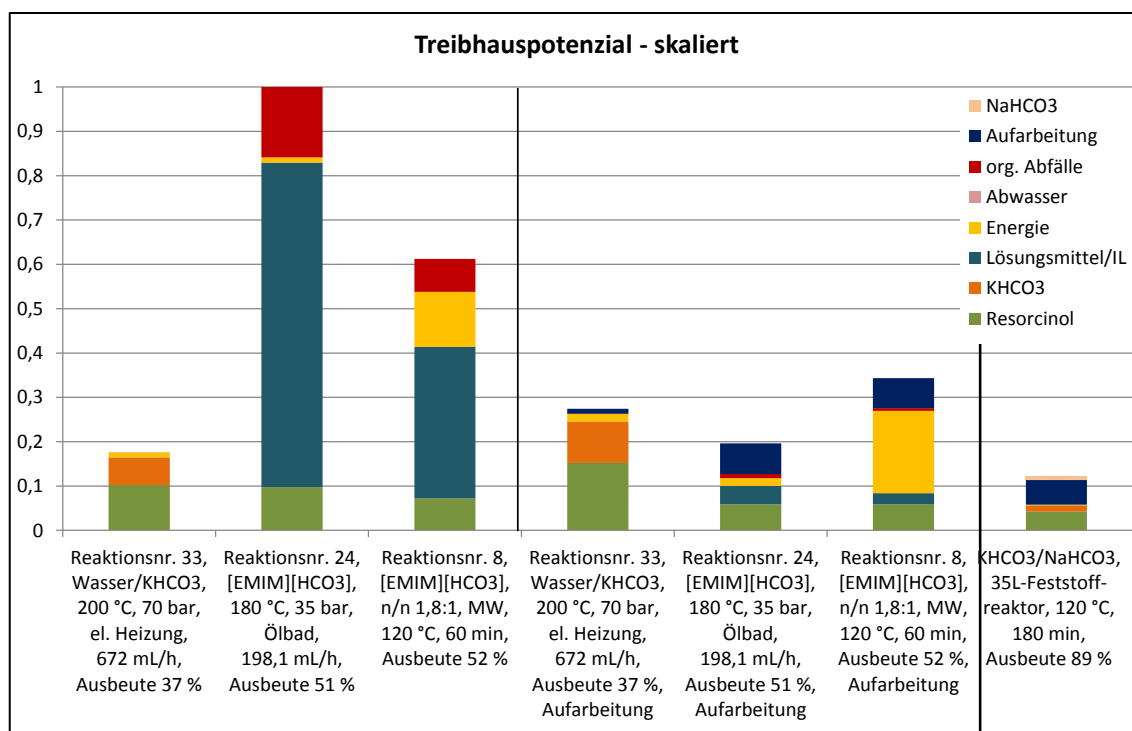


Abbildung 20: Treibhauspotenzial ausgewählter Ergebnisse im Rahmen des Fallbeispiel 1 (Labormaßstab) mit der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab (rechts)

5.1.4 Zusammenfassung Fallbeispiel 1

Einen Überblick über alle untersuchten Reaktionsbeispiele sowie die aus den erhaltenen Ergebnissen abgeleiteten Tendenzen bezüglich des Umweltbelastungspotenzials sind exemplarisch anhand des Treibhauspotenzials in Abbildung 21 dargestellt. In dieser Abbildung werden die ökologischen Einflüsse anhand farbiger Ellipsen zusammengefasst, während die Ergebnisse der ökologischen Bewertung als Punkte abgebildet sind. Da einzelne Szenarien teilweise das Umweltbelastungspotenzial unter verschiedenen Gesichtspunkten beeinflussen können, wurden diese Punkte farblich dargestellt, um sie besser den jeweiligen gleichfarbigen Ellipsen zuordnen zu können. Anhand dieser Abbildung werden im Folgenden die Ergebnisse der ökologischen Bewertung in Bezug auf die zu Beginn dieses Abschnittes definierten Untersuchungsziele zusammengefasst.

Im Rahmen der diskontinuierlichen Untersuchungen zur Kolbe-Schmitt-Synthese wurden der Nutzen des Einsatzes reaktiver Medien sowie die Effizienz alternativer Möglichkeiten des Energieeintrags untersucht. Dabei wurden die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] in Kombination mit der Einstrahlung von Mikrowellen-Energie zur schnellen Erwärmung der Reaktionslösung sowie die Amin-CO₂-Addukte DIMCARB und Ethanolcarb gewählt. Unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] wurden neben der Reaktionstemperatur auch die Reaktionszeit/Bestrahlungsdauer sowie das Stoffmengenverhältnis von [HCO₃⁻] und Resorcinol variiert. Die Untersuchungen zu DIMCARB und Ethanolcarb wurden in einem Miniautoklaven bei 160 °C unter Variation der Synthesedauer durchgeführt.

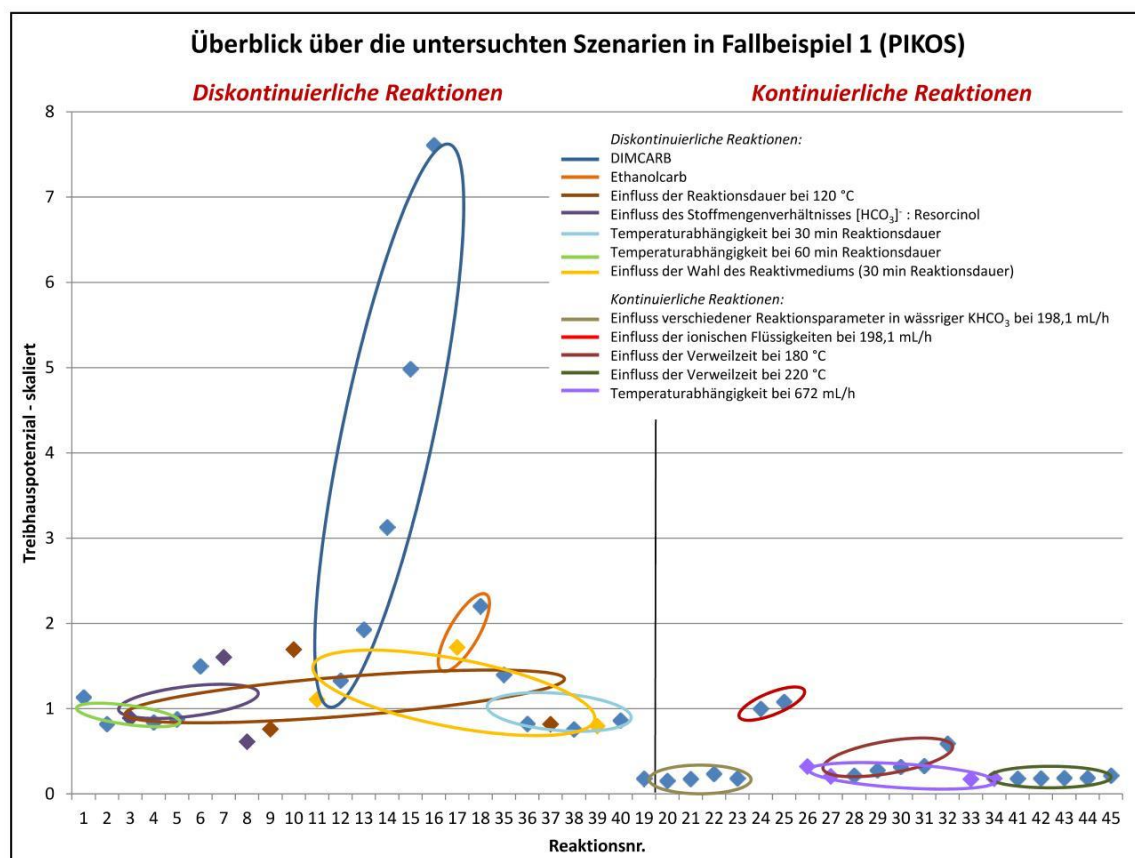


Abbildung 21: Ökologische Tendenzen der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Labormaßstab anhand des Treibhauspotenzials

In Bezug auf die zu Beginn dieses Abschnittes aufgeworfenen Fragestellungen konnten mit Hilfe der ökologischen Bewertung entsprechend Abbildung 21 folgende Schlussfolgerungen zur diskontinuierlichen Syntheseführung gezogen werden:

- 1) Die Reaktionstemperatur hat einen geringen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der betrachteten Prozesse unter Zugabe von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ (dargestellt in hellgrün bzw. hellblau). Bei einer Reaktionsdauer von 60 min wurde bereits bei 100 °C eine Ausbeute von 59 % erreicht. Weiterhin zeigte sich, dass bei einer Reaktionsdauer von 30 min bereits bei 120 bzw. 140 °C Ausbeuten von 56 bzw. 58 % erzielt wurden, die zu geringeren Umweltbelastungspotenzialen führten (siehe Abbildung 42 in Abschnitt 10.1.2.1).
- 2) Im Rahmen der Untersuchungen unter Nutzung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ ist das Umweltbelastungspotenzial der Reaktionen mit einer Reaktionsdauer von 30 min (hellblau) vergleichbar mit den Reaktionen bei einer Reaktionsdauer von 60 min (hellgrün). Bei diesen Reaktionen hat das Umweltbelastungspotenzial, das aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit stammt, einen dominierenden Effekt, so dass die Reduktion des Energiebedarfs durch kürzere Reaktionszeiten von untergeordneter Bedeutung ist. Unter Zugabe von DIMCARB (blau) und Ethanolcarb (orange) konnte jedoch eine Selektivitätsverschiebung vom Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure zum Nebenprodukt

2,6-Dihydroxybenzoesäure bei zunehmenden Reaktionsdauern beobachtet werden. Für diese Reaktionen ist also eine kürzere Verweilzeit mit höheren Ausbeuten an Zielprodukt sowie mit geringerem Energieverbrauch verbunden, so dass die Reaktion nach Erreichen einer maximalen Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure abgebrochen werden sollte.

- 3) Der Vorteil der Bestrahlung der Reaktionslösung mit Mikrowellen-Energie liegt in der schnellen Erwärmung der Reaktanden (braun). Sofern durch die Einstrahlung von Mikrowellen-Energie ausreichend hohe Ausbeuten bei signifikant reduzierten Reaktionsdauern erzielt werden, könnte sich aus der Verwendung von Mikrowellenstrahlung ein ökologischer Vorteil gegenüber der konventionellen Beheizung mittels Ölbad ergeben. Allerdings konnte das Potenzial des Eintrags von Mikrowellen-Energie in den für die ökologische Bewertung herangezogenen Experimenten nicht eindeutig nachgewiesen werden, da einerseits geringere Ausbeuten erzielt wurden und andererseits entsprechende Energiemessungen fehlten.
- 4) Infolge des hohen Umweltbelastungspotenzials, das durch die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] hervorgerufen wird, hat der Stoffmengenüberschuss an ionischer Flüssigkeit gegenüber dem Substrat Resorcinol einen stark negativen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthese unter Verwendung von [EMIM][HCO₃]. Dieser Sachverhalt rückt die Bedeutung einer möglichst hohen Produktausbeute in den Hintergrund. So konnte durch die ökologische Bewertung gezeigt werden, dass die Implementierung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis von [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 1,8 : 1 trotz einer vergleichsweise geringen Ausbeute von 52 % ökologisch vorteilhafter ist als die Wahl eines Stoffmengenverhältnisses [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 5,8 : 1, das zu einer Ausbeute von 62 % führt (dunkel-violett).
- 5) Aus ökologischer Sicht ist die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] durch die Erzielung höherer Produktausbeuten im Vergleich zu DIMCARB und Ethanolcarb das ökologisch günstigere Reaktivmedium (gelb). Allerdings sind die Umweltbelastungspotenziale, die aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit resultieren, deutlich höher als die Umweltbelastungspotenziale die durch die Bereitstellung von DIMCARB verursacht werden. Darüber hinaus konnte für DIMCARB bereits eine Rückführungsprozedur experimentell etabliert werden, wohingegen die Rückführung der ionischen Flüssigkeit bisher nur auf Hypothesen beruht. Sofern eine Erhöhung der Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Einsatz von DIMCARB realisiert werden kann, könnte dieses Reaktivmedium ökologisch deutlich günstiger sein als die Verwendung der ionischen Flüssigkeit. Das Reaktivmedium Ethanolcarb zeichnet sich in Anbetracht der Datenlage derzeit insbesondere in Bezug auf das Humantoxizitätspotenzial als ökologisch ungünstigstes Reaktionsmedium aus. Allerdings sollte bei einer weiterführenden Verwendung die Möglichkeit

der Nutzung des Mediums aus den Gaswaschanlagen der Ammoniaksynthese durch sachgerechte Allokation der aus der Bereitstellung resultierenden Umweltbelastungspotenziale in der ökologischen Bewertung dieser Reaktionen Berücksichtigung finden.

Mit Hilfe der kontinuierlichen Syntheseführung wurden Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Verwendung einer wässrigen Kaliumhydrogencarbonat-Lösung untersucht. Dabei wurden die Reaktionen neben einer diskontinuierlichen Synthese als interne Referenzreaktion zunächst in einem, mittels Ölbad erwärmten, Kapillar-Mikroreaktor durchgeführt. Hier wurde sowohl der Einfluss verschiedener Temperaturen und Flussraten auf die Reaktion als auch der Zusatz von superkritischem Kohlendioxid untersucht. Weiterhin wurden die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] als Reaktivmedien eingesetzt. Im weiteren Projektverlauf wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz ein elektrisch beheizter Mikroreaktor entwickelt und für die Untersuchung der Kolbe-Schmitt-Reaktion in wässrigen Lösungen eingesetzt. Mit diesem Reaktor konnten einerseits höhere Durchsätze/Volumenströme realisiert werden und andererseits sollten mit Hilfe dieses Reaktors Energieverluste durch Wärmestrahlung nach außen infolge einer besseren Isolationsmöglichkeit des Reaktors minimiert werden.

Anhand der ökologischen Bewertung im Rahmen der kontinuierlichen Reaktionsführung wurden gemäß Abbildung 21 folgende Sachverhalte gezeigt:

- 6) Ohne die Etablierung einer effizienten Produktisolierung und Lösungsmittelrückführung sind die Reaktionen in wässriger Lösung (beige) trotz geringerer Reaktionsausbeuten ökologisch vorteilhafter als die Verwendung ionischer Flüssigkeiten mit Hydrogencarbonat-Anionen als Reaktivmedien (rot). Können die ionischen Flüssigkeiten sowie das darin enthaltene nicht-umgesetzte Resorcinol in ausreichendem Maße zurückgeführt werden, ist die Verwendung dieser Reaktivmedien zu bevorzugen.
- 7) Die Reaktionstemperatur hat auch bei den kontinuierlich geführten Reaktionen einen geringen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial. Im Kapillar-Mikroreaktor erwies sich die Durchführung der Reaktion bei 180 °C als ökologisch vorteilhafter als die Reaktion bei 250 °C, da hier geringere Reaktionsausbeuten erzielt wurden als bei 180 °C (27 % bei 250 °C statt 37 % bei 180 °C). Im elektrisch beheizten Mikroreaktor wurden auf Grund der höheren Flussraten die niedrigsten Umweltbelastungspotenziale bei 200 °C und 220 °C erhalten (hell-violett).
- 8) Mit Hilfe der ökologischen Bewertung wurden keine signifikanten Unterschiede der Umweltbelastungspotenziale festgestellt, die durch die Verwendung eines Ölbad oder aus der Nutzung eines elektrisch beheizten Mikroreaktors zum Erwärmen der Reaktionslösung hervorgerufen wurden. In beiden Fällen sollte

jedoch auf eine möglichst effiziente Isolierung geachtet werden, um Energieverluste durch Wärmestrahlung zu reduzieren.

- 9) Die Flussgeschwindigkeit und somit auch die Verweilzeit haben einen signifikanten Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der kontinuierlich geführten Reaktionen. So wurden im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C (dunkelrot) bei höheren Flussgeschwindigkeiten und somit geringeren Verweilzeiten signifikant niedrigere Reaktionsausbeuten erzielt als bei geringeren Flussgeschwindigkeiten. Dieser Befund kann auf die effizientere Wärmeübertragung in die Reaktionslösung bei längeren Verweilzeiten zurückgeführt werden. Der Effekt nahm jedoch mit zunehmender Reaktionstemperatur ab (dunkelgrün).
- 10) Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute führt nur dann zu niedrigen Umweltbelastungspotenzialen, wenn sie mit hohen Reaktionsausbeuten korreliert. Auf diese Weise wird pro kg Produkt nicht nur der Energiebedarf der Reaktion gesenkt, sondern auch das Umweltbelastungspotenzial, das durch die Bereitstellung der eingesetzten Substanzen hervorgerufen wird.

Durch die Zusammenführung der Ergebnisse aus der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessführung können schließlich folgende Schlussfolgerungen festgehalten werden:

- 11) Der Einbezug der Produktisolierung und der Rückführung von Reaktivmedien ist essenziell zur Ableitung belastbarer Ergebnisse aus der ökologischen Bewertung. Ohne die Berücksichtigung der Produktisolierung ist die Prozessführung in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung zu bevorzugen. Hingegen ist bei Einbezug der Produktisolierung und der Rückführung des Reaktionsmediums sowie des nicht-umgesetzten Substrates Resorcinol in die ökologische Bewertung die Durchführung der Kolbe-Schmitt-Synthese in [EMIM][HCO₃] zu präferieren.
- 12) In den untersuchten Szenarien erwiesen sich konventionelle Methoden des Energieeintrags (Ölbad, elektrische Heizung) als ökologisch vorteilhafter gegenüber der Applikation von Mikrowellen-Energie. Der Vorteil der Verwendung von Mikrowellenstrahlung liegt im schnellen Aufheizen der Reaktionslösung. Im Rahmen der Untersuchungen zur diskontinuierlichen Syntheseführung wurden hierbei in Abhängigkeit von der gewählten Reaktionstemperatur innerhalb weniger Minuten ähnliche Reaktionsausbeuten gefunden als bei einer Bestrahlung der Reaktionslösung über 30 bzw. 60 min. Allerdings waren die Informationen zum Energieverbrauch bei diesen Experimenten nicht ausreichend, um belastbare Aussagen bezüglich der Umweltbelastungspotenziale dieser Reaktionen ableiten zu können.
- 13) Mit Hilfe der ökologischen Bewertung konnte die Vorteilhaftigkeit der kontinuierlichen Syntheseführung gegenüber diskontinuierlichen Prozessen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ursache hierfür sind ähnliche Reaktions-

ausbeuten in beiden Reaktionsmodi. In den kontinuierlich geführten Reaktionen wurden jedoch höhere Durchsätze erzielt, so dass eine Übertragung der kontinuierlichen Reaktionen in den Pilot- oder Industriemaßstab leichter durchführbar erscheint.

5.1.5 Beurteilung der Datenqualität

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der detaillierten Pedigree-Bewertung (Tabelle 17, Abschnitt 10.1.3) der Datenbasis in Fallbeispiel 1 zur Einschätzung der Qualität der für die ökologische Bewertung herangezogenen Daten zusammengefasst. Insbesondere die Datenqualität zur Bewertung der externen Referenzreaktion war nicht zufriedenstellend, da lediglich Verfahrensvorschriften im Labormaßstab bzw. Pilotmaßstab gefunden wurden.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 1 (PIKOS)

| Daten | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
|--|--------------|-----------------|-----------------|------------|
| Externe Referenzreaktion | 3 | 3,8 | 5 | 5 |
| Interne Referenzreaktion | 2 | 2,25 | 1 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | 1,5 | 2 | 1,8 | 1 |
| Produktisolierung/ Aufarbeitung im Labormaßstab | 1,5 | 2 | 3,25 | 2,5 |
| PIKOS (arithmetisches Mittel) | 2 | 2,5 | 2,8 | 2,4 |

Hingegen ist die Datenqualität der internen Referenzreaktion bzw. der Prozessentwicklung im Labormaßstab als gut einzuschätzen, da hierfür größtenteils aktuelle Primärdaten der Projektpartner vorlagen. Darüber hinaus wurden neben der Prozessentwicklung und -optimierung einige Versuche zur Produktisolierung (Fällung aus wässriger Lösung) und Medienrückführung (Destillation von DIMCARB und Rekondensation) durchgeführt. Jedoch wurden die Produktisolierung aus den Reaktivmedien sowie die Rückführung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] auf Basis bisheriger Erfahrungen der jeweiligen Projektpartner abgeschätzt.

5.2 Fallbeispiel 2: Ultraschallgestützte Mehrphasen-Reaktionen im Mikroreaktor (AMIKRO)

Der Fokus in dem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU-AZ 25836) geförderten Projekt „Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktionen in Mikrostrukturen – Sichere und kontinuierliche Prozessführung bei hohen Drücken und Temperaturen am Beispiel der Aminierung von Kohlenwasserstoffen“ lag auf der Untersuchung des Einflusses des Energieeintrags mittels Ultraschall auf mehrphasige Reaktionen. Unter der Leitung von Dr. Sandra Hübner (Arbeitsgruppe Dr. habil. Klaus Jähnisch) am Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e. V. (LIKAT) wurden in diesem Projekt zwei Multiphasen-Modellreaktionen näher betrachtet, um sowohl den Einfluss der Übertragung von der diskontinuierlichen Verfahrensweise in den Mikroreaktor als auch den Einfluss des Ultraschalls auf die Erhöhung der Phasengrenzfläche zu untersuchen.

In Referenzreaktion 1 wurde die direkte Aminierung von Benzol zu Anilin untersucht. Anilin ist ein Intermediat in der Farb- und Kunststoffindustrie. Großtechnisch wird es hauptsächlich in einem zweistufigen Prozess hergestellt, bei dem im ersten Schritt eine Nitrierung von Benzol mit Nitriersäure und anschließend eine Hydrierung des erhaltenen Nitrobenzols erfolgt.^[156] Hierbei werden Gesamtausbeuten bis 95 % erreicht.^[169]

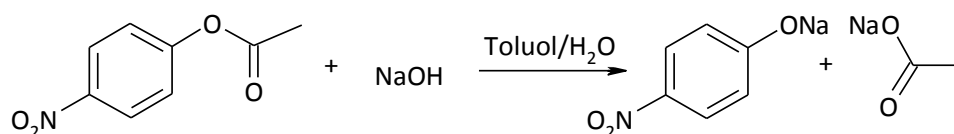
Angesichts der Zweistufigkeit des Prozesses und der Verwendung korrosiver Nitriersäure wurde versucht, die Anilinsynthese in einem Schritt durch direkte Aminierung von Benzol zu realisieren. Die katalytische Direktsynthese von Anilin aus Benzol wurde bereits in der Literatur^[170] beschrieben. Daher wurde zunächst versucht eine diskontinuierliche Reaktion auf Basis der Literaturangaben^[170] als interne Referenzreaktion zu etablieren und zu optimieren, bevor eine Übertragung in einen kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor erfolgte. Einige ausgewählte ökologische Aspekte dieser Referenzreaktion werden in Abschnitt 10.2.1 diskutiert.

Jedoch wurden trotz Variation verschiedener Reaktionsparameter nur geringe Unterschiede in den Reaktionsausbeuten erzielt. Weiterhin ergaben sich keine klaren Vorteile durch die Übertragung der Reaktion von der diskontinuierlichen in die kontinuierliche Prozessführung im Mikroreaktor, so dass keine signifikanten Optimierungspotenziale durch die ökologische Bewertung abgeleitet bzw. realisiert werden konnten. Am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. wurde daher beschlossen, ein weiteres Reaktionsbeispiel für die Demonstration der Vorteilhaftigkeit eines Energieeintrags mittels Ultraschall für kontinuierlich geführte zweiphasige Reaktionen heranzuziehen.

5.2.1 Referenzreaktion 2: Basische Verseifung von *p*-Nitrophenylacetat

Als weitere Referenzreaktion wurde die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat zu Natrium-*p*-Nitrophenolat unter basischen Bedingungen gewählt (Gleichung 2). Für diese Reaktion lagen bereits in der Literatur Untersuchungen zur kontinuierlichen

Reaktionsführung unter Applikation von Ultraschall vor.^[171, 172] Nitrophenole sind Intermediate bei der Herstellung von Photochemikalien, Farbstoffen, Arzneimitteln sowie Schädlingsbekämpfungsmitteln.^[173]



Gleichung 2: Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat

Bei der gewählten Reaktion handelt es sich, ebenso wie in Referenzreaktion 1, um eine zweiphasige Reaktion, deren Phasenübergang durch die Bestrahlung mit Ultraschall unterstützt werden sollte. Ein Phasentransfer-Katalysator wurde dabei nicht eingesetzt. Der Energieeintrag mittels Ultraschall wurde einerseits herangezogen, um die Phasengrenzfläche durch die Bildung instabiler Emulsionen zu erhöhen.^[174] Andererseits werden durch die Ultraschall-Wellen Kavitationsblasen im Reaktionsmedium induziert, die zunächst anwachsen und schließlich platzen. Dabei treten lokal hohe Drücke und Temperaturen auf, die die untersuchte Reaktion weiter intensivieren können.^[175]

Grundsätzlich kann die Ultraschallenergie direkt durch Anbringung der Sonotrode am Reaktor oder indirekt durch Übertragung der Schallwellen von der Sonotrode mit Hilfe eines Transfermediums in das Reaktionssystem eingetragen werden. In verschiedenen Experimenten erwies sich jedoch der indirekte Ultraschall-Eintrag mittels druckbeaufschlagtem Wasser (4 bar) als praktikabler. Diese Reaktionsanordnung wurde daher für alle Reaktionen unter Applikation von Ultraschall gewählt. Dabei wurde die Ultraschall-Energie mit einer maximalen Amplitude von 13 μm (100 %) ^[176] eingestrahlt.

Die Verseifung von *p*-Nitrophenylacetat wurde zunächst diskontinuierlich im 25 mL-Spitzkolben durchgeführt, um eine interne Referenzreaktion zu etablieren. Anhand von bereits in der Literatur^[171, 172] beschriebenen kontinuierlichen Synthesen in Mikrostrukturen, wurde die Esterspaltung schließlich in die kontinuierliche Verfahrensweise übertragen und die Reaktionsführung in verschiedenen Reaktormodulen sowie unter Ultraschalleinwirkung untersucht. Der Volumenstrom der wässrigen und der organischen Phase betrug jeweils 0,25 mL/min. Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Synthesebedingungen sind in Tabelle 9 dargestellt. Als funktionelle Einheit wurde die Herstellung von 100 g Natrium-*p*-Nitrophenolat gewählt.

Neben Glas-Mikroreaktoren mit und ohne innere Strukturen (Glas-Stegmischer bzw. Glas-Mikroreaktor) wurde als weiteres Reaktormaterial PTFE-Schläuche unterschiedlichen Durchmessers eingesetzt. Aus der Literatur^[172] waren bereits Anwendungen zur vorteilhaften Kombination von PTFE-Schläuchen und dem effizienten Energieeintrag mittels Ultraschall-Wellen bekannt, so dass dieses Material auch für das vorliegende Reaktionsbeispiel herangezogen wurde.

Tabelle 9: Experimentelle Grundlagen für die ökologische Bewertung der basischen Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat im Labormaßstab (alle Reaktionen erfolgten bei Raumtemperatur)

| Nr. | Reaktortyp | Verweilzeit [s] | Energiebereitstellung | Ausbeute [%] |
|-----|---------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------|
| 1 | Spitzkolben (Batch) | 5400 | Rühren bei RT | 78 |
| 2 | Glas-Mikroreaktor, 800 µm | 28 | Thermostat (RT) | 5 |
| 3 | PTFE-Schlauch, 300 µm | 28 | Thermostat (RT) | 12 |
| 4 | PTFE-Schlauch, 2400 µm | 250 | Thermostat (RT) | 13 |
| 5 | Glas-Mikroreaktor, 800 µm | 28 | Ultraschall (50 % Amplitude) | 21 |
| 6 | Glas-Stegmischer | 432 | Ultraschall (50 % Amplitude) | 56 |
| 7 | PTFE-Schlauch, 1600 µm | 111 | Ultraschall (50 % Amplitude) | 78 |
| 8 | PTFE-Schlauch, 2400 µm | 250 | Ultraschall (50 % Amplitude) | 86 |
| 9 | PTFE-Schlauch, 2400 µm | 250 | Ultraschall (100 % Amplitude) | 87 |

Für alle Reaktionen wurde der Energieverbrauch während der Reaktionen durch Messungen am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Rostock bestimmt, so dass hier die Verwendung von Primärdaten möglich war. Die Energiemessungen umfassten dabei nicht nur den Energiebedarf des zur Temperierung benötigten Ölbad (Reaktionsnr. 1) bzw. Thermostaten (Reaktionsnr. 2 bis 4), sondern auch den Energiebedarf des Ultraschall-Generators (Reaktionsnr. 5 bis 9) sowie der zur Förderung der Reaktionslösung eingesetzten Spritzenpumpe. Diese Energiebedarfswerte wurden in den nachfolgenden Abbildungen unter dem Säulenabschnitt „el. Energie“ zusammengefasst.

Die Reaktionsausbeute wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie nach dem Absetzen der beiden Phasen direkt aus der Reaktionslösung heraus analysiert, so dass auch in dieser Beispielreaktion keine Aufarbeitung erfolgte. In Rücksprache mit den Projektpartnern vom Leibniz-Institut für Katalyse e. V. wurde anhand von Literaturwerten^[177] die Aufarbeitung durch Auskristallisieren von Natrium-*p*-Nitrophenolat (Löslichkeit in Wasser: 8 g/L) aus der wässrigen Phase infolge des Einengens der Reaktionslösung am Ende der jeweiligen Reaktionsdauer angenommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Nebenprodukt Natriumacetat infolge seiner höheren Löslichkeit (365 g/L) in Wasser gelöst bleibt. Weiterhin wurde zu Grunde gelegt, dass das Rohprodukt mit fünf Portionen zu je 10 mL Wasser gewaschen wird, um enthaltene Verunreinigungen zu entfernen. Bedingt durch die Löslichkeit des Produktes in Wasser tritt dabei ein Substanzverlust in Höhe von 25,6 % auf. Angesichts dieses Substanzverlustes, der zu einer Reduktion der Gesamtausbeute und somit zu einer Erhöhung des Umwelt-

belastungspotenzials führt (siehe Fallbeispiel 1, Abschnitt 5.1.3.2.3) sowie auf Grund der ähnlichen Reaktionsbedingungen (Verwendung gleicher Medien) wurde diese Prozedur in der ökologischen Bewertung lediglich auf die Reaktionsnr. 1 (diskontinuierliche Reaktion) und 8 (kontinuierliche Synthese im PTFE-Schlauch, ID 2400 µm) bezogen. Diese beiden Reaktionen wiesen die niedrigsten Umweltbelastungspotenziale auf, so dass anhand dieser Beispiele eine effiziente Abschätzung der aus diesem nachgelagerten Prozessschritt resultierenden Umweltbelastungspotenziale erwartet wurde.

Da eine Gegenüberstellung mit der technischen Synthese von Natrium-*p*-Nitrophenolat in Anbetracht der gewählten Reaktionsroute nicht sinnvoll erschien, wurden zusätzlich die möglichen Umweltbelastungspotenziale, die aus einer Übertragung der kontinuierlichen Prozessführung in den Industriemaßstab resultieren könnten, anhand von *Best Case*-Bedingungen (100 % Ausbeute, 99 % Lösungsmittelrückführung, 80 % Energierückgewinnung) abgeschätzt.

5.2.1.1 *Definition der Untersuchungsziele*

Im Rahmen der ökologischen Bilanzierung wurden bei diesem Synthesebeispiel folgende Sachverhalte untersucht:

- 1) Zeigt die kontinuierliche Prozessführung ökologische Vorteile gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion?
- 2) In welchem Reaktormaterial werden die Reaktionen mit den geringsten Umweltbelastungspotenzialen durchgeführt?
- 3) Führt der Eintrag von Ultraschallenergie zu einer Erhöhung oder Senkung des Umweltbelastungspotenzials der Reaktion im Vergleich zum konventionellen Energieeintrag bzw. gegenüber der Reaktion bei Raumtemperatur?
- 4) Welcher Kanaldurchmesser ist optimal für einen effizienten Eintrag von Ultraschallenergie?
- 5) Welche Reaktionsbedingungen sind aus ökologischer Sicht am vorteilhaftesten?
- 6) Welchen Einfluss hat die Aufarbeitung auf das Umweltbelastungspotenzial der untersuchten Reaktion?

5.2.1.2 *Ergebnisse der ökologischen Bewertung*

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählte Ergebnisse im Rahmen der Wirkkategorie „Treibhauspotenzial“ diskutiert. Das Humantoxizitätspotenzial sowie alle weiteren untersuchten Umweltwirkpotenziale werden in Abschnitt 10.2.2 erläutert. In den Abbildungen wurden die Umweltbelastungspotenziale anhand der Reaktion Nr. 2 (kontinuierliche Reaktion im Glasmikroreaktor ohne Ultraschall) auf 1 normiert. Zur Beeinflussung der Reaktion wurden neben der Art des Energieeintrags und des Reaktormaterials auch die Innendurchmesser der Reaktionskanäle sowie bei den Glas-Mikroreaktoren zusätzlich auch ein Stegmischer mit inneren Strukturen untersucht. In Abbildung 22 sind die möglichen Einflussfaktoren des Umweltbelastungspotenzials dieses Reaktionsbeispiels zusammengefasst.

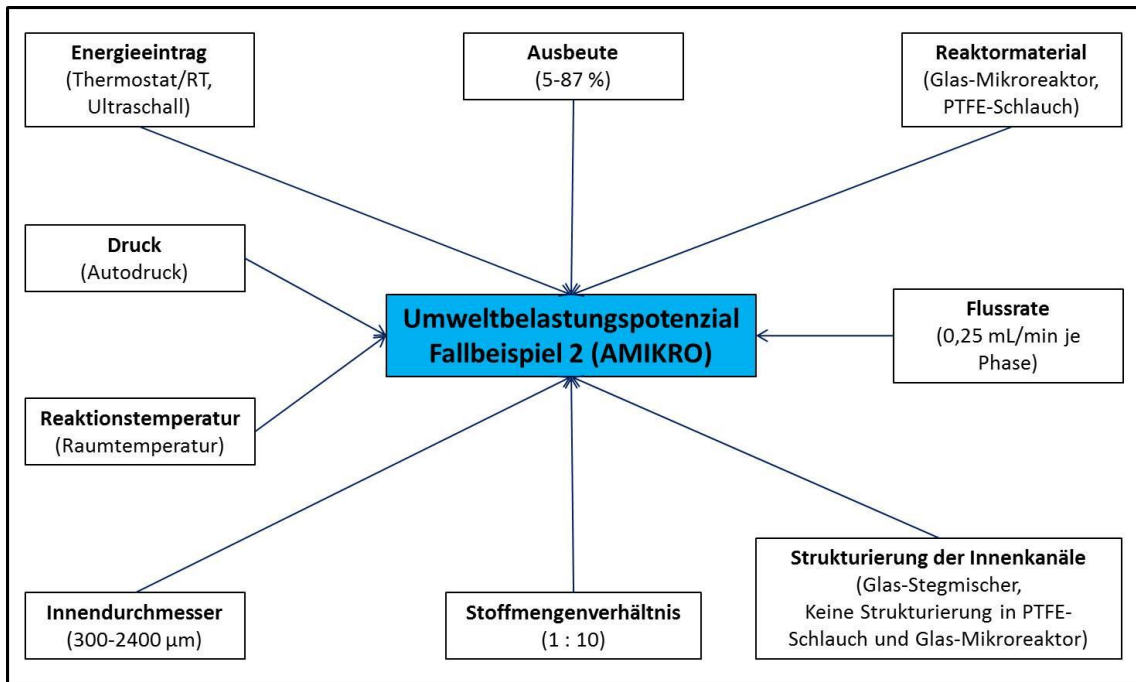
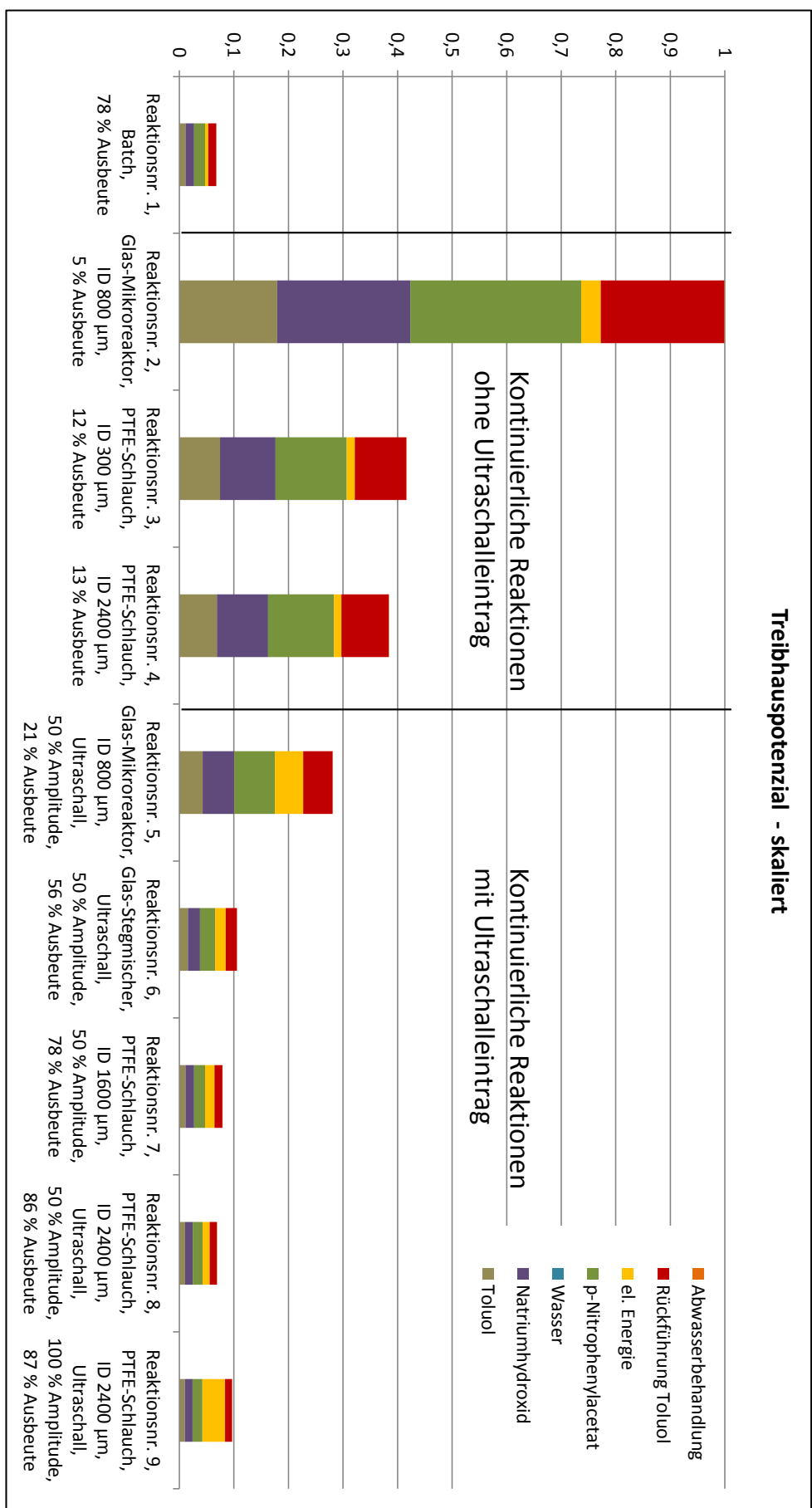


Abbildung 22: Reaktionsparameter mit möglichem Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (in Klammern: Variationsbreite im vorliegenden Fallbeispiel)

5.2.1.2.1 Übertragung der diskontinuierlichen Reaktion in die kontinuierliche Prozessführung sowie Applikation von Ultraschallenergie

Die Übertragung der basischen Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat von der diskontinuierlichen in die kontinuierliche Verfahrensweise führte zunächst zu einer signifikanten Erhöhung des Treibhauspotenzials (Abbildung 23, S. 80). Jedoch trug der Energieeintrag mittels Ultraschallenergie wesentlich zu einer Reduktion des Treibhauspotenzials bei. Durch den Ultraschall-Eintrag in den Glasmikroreaktor (Reaktionsnr. 5) war somit bereits eine Reduktion des Treibhauspotenzials in Höhe von 72 % gegenüber der Prozessführung im selben Reaktor ohne Ultraschall-Eintrag (Reaktionsnr. 2) erzielbar. Durch die Verwendung eines Stegmischers (Reaktionsnr. 6) bzw. die Reaktionsführung im PTFE-Schlauch (Reaktionsnr. 7 bis 9) wurden außerdem Reduktionen von 89 bis 93 % gegenüber der Reaktion im Glasmikroreaktor ohne Ultraschall erreicht. Weiterhin kann festgehalten werden, dass der Ultraschall besser in einen PTFE-Schlauch als in einen Glas-Mikroreaktor eingetragen wurde. Hierbei spielte wahrscheinlich die Flexibilität des Reaktormaterials eine entscheidende Rolle.^[174] Darüber hinaus wurden unter Beschallung mit Ultraschall im PTFE-Schlauch mit größerem Innendurchmesser (Reaktionsnr. 8, ID 2400 µm) höhere Ausbeuten erzielt als in Schläuchen mit geringerem Innendurchmesser (Reaktionsnr. 7, ID 1600 µm), die wiederum zu einer weiteren Reduktion des Umweltbelastungspotenzials führte.

Abbildung 23: Treibhauspotenzial für die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (ohne Aufarbeitung)

Die Bereitstellung von *p*-Nitrophenylacetat, Natriumhydroxid und Toluol sowie die destillative Rückführung von Toluol weisen einen deutlichen Beitrag zum Treibhauspotenzial auf. Weiterhin ist eine hohe Abhängigkeit des Treibhauspotenzials von der Reaktionsausbeute zu beobachten. Allerdings trägt die kontinuierliche Esterspaltung im PTFE-Schlauch mit einer Ultraschall-Amplitude von 13 μm stärker zum Treibhauspotenzial bei als die Esterspaltung im PTFE-Schlauch mit einer Ultraschall-Amplitude von 50 %, da die Ausbeuteerhöhung um 1 % durch den erhöhten Energiebedarf des Ultraschall-Generators überkompensiert wird.

5.2.1.2.2 Einfluss der Aufarbeitung

Zur besseren Abschätzung der Umweltbelastungspotenziale, die sich aus der Produktisolierung sowie aus der Extrapolation in den industriellen Maßstab ergeben könnten, wurden die Reaktionen Nr. 1 und 8 den jeweiligen Szenarien inklusive Aufarbeitung sowie dem Szenario *Best Case* (Ausbeute 100 %, Lösungsmittelrecycling 99 %, Energierückführung 80 %) gegenübergestellt. Im Rahmen der Aufarbeitung wurde angenommen, dass die über die Reaktionsdauer aufgefangene Reaktionslösung zunächst eingeeengt wird, um das Rohprodukt auszufällen, das anschließend mit Wasser gewaschen wird.

Im Rahmen des Treibhauspotenzials (Abbildung 24) weisen die Umweltbelastungspotenziale für die Reaktionen in der diskontinuierlichen Verfahrensweise sowie in der kontinuierlichen Prozessführung eine hohe Ähnlichkeit auf. Allerdings verstärken sich die Unterschiede der Reaktionsausbeuten durch die Berücksichtigung der hypothetischen Aufarbeitungsprozedur. Während ohne Berücksichtigung der Produktisolierung die kontinuierliche Reaktion im PTFE-Schlauch (Reaktionsnr. 8) ein gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion (Reaktionsnr. 1) um einen Faktor von 0,02 erhöhtes Treibhauspotenzial aufweist, ist das Treibhauspotenzial der kontinuierlichen Reaktion unter Einbezug der Aufarbeitung um einen Faktor von 0,1 gegenüber dem Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Reaktion reduziert.

Der Prozessschritt der Produktisolierung und Aufarbeitung hat einen signifikanten Einfluss auf das Treibhauspotenzial. Der Anteil der Aufarbeitung der betrachteten Szenarien beträgt jeweils 73 bis 75 % des gesamten Treibhauspotenzials der jeweiligen Szenarien. Dies resultiert aus dem hohen Energiebedarf zur Einengung der wässrigen Phase bis zum Ausfällen des Rohproduktes. Ebenso spiegelt sich hierbei der Substanzverlust infolge der geringen, aber doch vorhandenen Löslichkeit des Produktes im Waschwasser wider, der zu einer Verringerung der Gesamtausbeute führt. Durch Realisierung der *Best Case*-Bedingungen könnte jedoch eine Reduktion des Treibhauspotenzials von ca. 96 % gegenüber der Basisreaktion Nr. 2 (Tabelle 9, Glas-Mikroreaktor, ID 800 μm , ohne Ultraschall-Einstrahlung) erreicht werden.

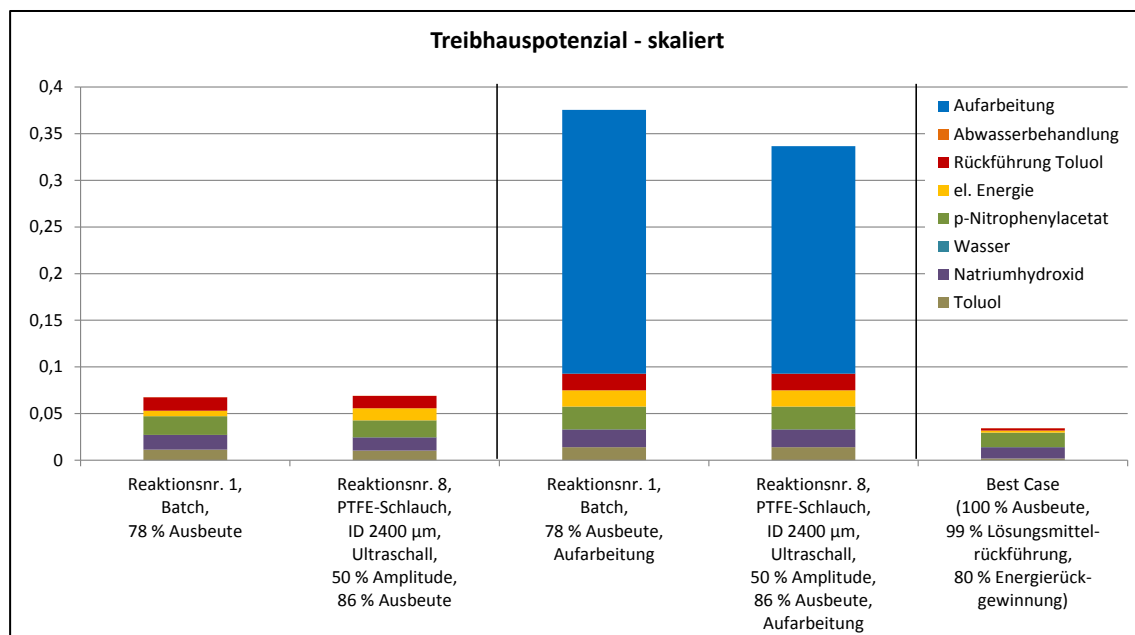


Abbildung 24: Treibhauspotenzial für die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (ohne und mit Aufarbeitung)

5.2.2 Zusammenfassung Fallbeispiel 2

Anhand des Treibhauspotenzials werden in Abbildung 25 die Tendenzen der ökologischen Bewertung in Form von farbigen Ellipsen zusammengefasst. Die ökologische Bewertung der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat bei Raumtemperatur im Labormaßstab zeigte einen signifikanten Zusammenhang zwischen der erzielten Reaktionsausbeute und den Umweltbelastungspotenzialen. So konnte für die kontinuierlich geführten Prozesse deutlich gezeigt werden, dass durch die Bestrahlung mit Ultraschall trotz des höheren Energiebedarfs signifikant geringere Umweltbelastungspotenziale infolge höherer Reaktionsausbeuten resultierten. Dabei hat sich die Ultraschall-Bestrahlung insbesondere mit einer Amplitude von 6,5 µm (50 %) als effektivste Energieeintragsmöglichkeit zur Erhöhung der Phasengrenzfläche durch Bildung von Mikroblasen erwiesen (blau). Durch eine Amplitude von 13 µm (100 %) konnte zwar die Ausbeute im PTFE-Schlauch von 86 % auf 87 % erhöht werden. Dieser Effekt wird jedoch durch den höheren Energiebedarf des Ultraschall-Generators überkompensiert. Die geringsten Umweltbelastungspotenziale wurden daher bei der diskontinuierlichen Reaktion sowie der kontinuierlichen Prozessführung im PTFE-Schlauch unter Einwirkung von Ultraschall gefunden.

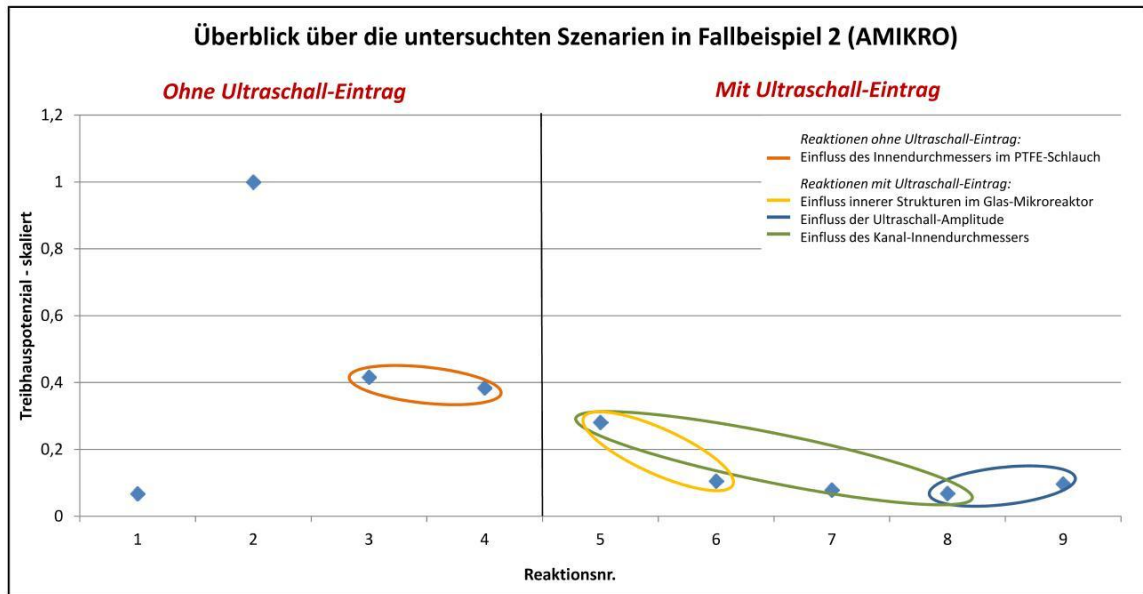


Abbildung 25: Zusammenfassung der ökologischen Tendenzen der Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat ohne und mit Eintrag von Ultraschall-Energie

Bei Verwendung von Glas-Mikroreaktoren erwies sich weiterhin die Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren als effizientes Reaktorsystem zur Erhöhung der Phasengrenzfläche unter Einwirkung von Ultraschallenergie (gelb). Im Glas-Stegmischer (Reaktionsnr. 6) wurden höhere Ausbeuten erhalten als im Glas-Mikroreaktor ohne innere Strukturen (Reaktionsnr. 5).

Mit Hilfe der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung wurden im Rahmen dieses Fallbeispiels folgende Sachverhalte gefunden:

- 1) Die kontinuierliche Esterspaltung im PTFE-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 2400 µm unter Eintrag von Ultraschallenergie zeigt ein vergleichbares Umweltbelastungspotenzial wie die diskontinuierliche Reaktion. Die Reaktionsausbeute der kontinuierlichen Verfahrensweise ist etwa 9 % höher als in der diskontinuierlichen. Infolge des höheren Energiebedarfs für den Ultraschall-Generator wird der ökologische Vorteil der höheren Reaktionsausbeute jedoch teilweise kompensiert. Bei der diskontinuierlichen Prozessführung muss weiterhin beachtet werden, dass bei der Überführung in einen größeren Maßstab zusätzlich die Energie von Pumpen zur Förderung der Substanzen einzubeziehen ist, die bei der kontinuierlichen Prozessführung bereits im Labormaßstab berücksichtigt wurde.
- 2) Sowohl mit als auch ohne Ultraschall-Eintrag wies die Verwendung handelsüblicher PTFE-Schläuche ökologische Vorteile gegenüber der Nutzung von Glas-Mikroreaktoren auf.
- 3) Resultierend aus der signifikanten Erhöhung der Reaktionsausbeuten resultierte trotz des höheren Energiebedarfs eine ökologische Vorteilhaftigkeit des Eintrags von Ultraschallenergie gegenüber dem konventionellen Energie-

Eintrag mittels Thermostat zur Gewährleistung einer gleichbleibenden Reaktionstemperatur.

- 4) Obwohl sich für die kontinuierliche Reaktion im PTFE-Schlauch ohne Ultraschall-Eintrag (orange) ein geringerer Kanaldurchmesser von 300 μm (Reaktionsnr. 3) günstiger für die zweiphasige Reaktion erwies (ähnliche Reaktionsausbeute bei kürzerer Verweilzeit infolge einer höheren spezifischen Phasengrenzfläche)^[174], ist ein Innendurchmesser von 2400 μm optimal für den effizienten Eintrag von Ultraschallenergie (grün). Dieser Sachverhalt spiegelt sich sowohl in den erzielten Reaktionsausbeuten als auch in den daraus resultierenden Umweltbelastungspotenzialen wider.
- 5) Aus ökologischer Sicht erscheint die kontinuierliche Reaktionsführung im PTFE-Schlauch mit einem Kanalinnendurchmesser von 2400 μm bei Eintrag von Ultraschallenergie mit einer Amplitude von 6,5 μm besonders vorteilhaft für eine mögliche Überführung in den Pilotmaßstab.
- 6) Die Aufarbeitung der Reaktionslösung und die Produktisolierung führen zu einer Erhöhung der Umweltbelastungspotenziale. Diese Erhöhung resultiert maßgeblich aus dem Einengen der wässrigen Phase zur Ausfällung des Rohproduktes.

5.2.3 Beurteilung der Datenqualität

In Tabelle 10 ist die Pedigree-Bewertung zur Einschätzung der zu Grunde liegenden Datenqualität zusammengefasst. Eine detaillierte Auswertung der Datenqualität kann Tabelle 19 in Abschnitt 10.2.4 entnommen werden. Die Datenbasis in Fallbeispiel 2 wurde als gut beurteilt. Jedoch ist zu beachten, dass in diesem Fallbeispiel keine Berücksichtigung der externen Referenzreaktion erfolgte. Zur ökologischen Bewertung der internen Referenzreaktion sowie der Experimente im Rahmen der Prozessentwicklung wurden Primärdaten des Leibniz-Instituts für Katalyse e. V. herangezogen. Allerdings wurden keine Versuche zur Produktisolierung und Rückführung von Lösungsmitteln durchgeführt, so dass die Abschätzung der mit diesen Verfahrensschritten verbundenen Umweltbelastungspotenziale anhand von Annahmen erfolgte.

Weiterhin konnten im Rahmen dieses Fallbeispiels keine umfangreichen Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden, da die Anzahl der durchgeführten Experimente als Basis für die ökologische Bewertung sehr gering war. Dies beruhte einerseits auf der im Vergleich zu den übrigen beiden Fallbeispielen kürzeren Projektlaufzeit von 2,5 Jahren und andererseits auf der Tatsache, dass zunächst eine andere Beispielreaktion zur Untersuchung des Energieeintrags mittels Ultraschall betrachtet wurde. Im Rahmen der Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat wurde jedoch festgestellt, dass die Auswahl des Reaktormaterials (Glasmikroreaktor oder PTFE-Schlauch) sowie die Art des Energieeintrags (Ölbad bzw. Thermostat gegenüber Ultraschall-Eintrag) das Umweltbelastungspotenzial maßgeblich beeinflussen. Hingegen war die Variation des Kanalinnendurchmessers nach Festlegung des Reaktormaterials nur von untergeordneter Bedeutung für das Umweltbelastungspotenzial der

Reaktion. In diesem Zusammenhang sollte die Wahl des Kanalinnendurchmessers so gewählt werden, dass ein optimaler Energieeintrag erfolgen und somit eine möglichst hohe Reaktionsausbeute erzielt werden kann.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 2 (AMIKRO)

| Daten | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
|--|--------------|-----------------|-----------------|------------|
| Externe Referenzreaktion | entfällt | | | |
| Interne Referenzreaktion | 1,25 | 2 | 1,75 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | 1,25 | 2 | 1 | 1 |
| Produktisolierung/ Aufarbeitung im Labormaßstab | 3 | 3,4 | 5 | 1 |
| AMIKRO (arithmetisches Mittel) | 1,8 | 2,5 | 2,6 | 1 |

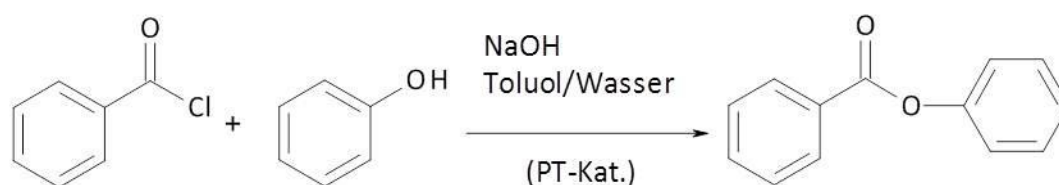
5.3 Fallbeispiel 3: Phasentransfer-Katalyse im Mikroreaktor (TRANSKAT)

Im DBU-Projekt „Nachhaltige chemische Prozessführung in mikrostrukturierten Reaktoren: Phasentransfer-Katalyse unter Verwendung von „Green Solvents““ (DBU-AZ 25599-31) wurde die Reaktion von Phenol und Benzoylchlorid in zweiphasigen Systemen untersucht. Da die Reaktion jedoch in der Phasengrenzfläche stattfindet, ist es zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute vorteilhaft, die Phasengrenzfläche zu erhöhen. Hierzu wurden verschiedene mikrostrukturierte Mischer in den kontinuierlich geführten Reaktionen eingesetzt. Weiterhin kann die Ausbeute signifikant durch den Einsatz geeigneter Phasentransfer-Katalysatoren erhöht werden. Im Rahmen dieser Fallstudie wurden die Phasentransfer-katalytischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten untersucht.

Die gewählte Beispiel-Reaktion wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz in einer mikroreaktionstechnischen Anlage durchgeführt, die von mikrogas chemtech GmbH entwickelt und dem jeweiligen Kenntnisstand im Laufe des Projektes angepasst wurde. Ziel der Entwicklung war neben der automatisierbaren Durchführung der Reaktion auch die Realisierung einer kontinuierlichen Aufarbeitung der Reaktionslösung. Zur automatisierten Rückführung der ionischen Flüssigkeiten wurden daher geeignete Trenn-Module sowie Sensoren zur Überprüfung der Reinheit der rezyklierten ionischen Flüssigkeiten in die Untersuchungen eingeschlossen. Für einen effizienten Einsatz der zusätzlichen Bauteile war jedoch die Verwendung der ionischen Flüssigkeiten nicht nur in katalytischen Mengen, sondern als Lösungsmittel notwendig. Aus diesem Grund wurde schließlich die wässrige Phase durch eine geeignete ionische Flüssigkeit ersetzt.

5.3.1 Referenzreaktion: Synthese von Phenylbenzoat aus Benzoylchlorid und Phenol

Phenylbenzoat ist ein Intermediat in der Herstellung von Flüssigkristallen.^[178] Darüber hinaus wird es häufig zur Modifikation von Polymeren sowie als Anti-Oxidationsmittel eingesetzt.^[159]



Gleichung 3: Reaktion von Benzoylchlorid und Phenol zu Phenylbenzoat

Die Synthese von Phenylbenzoat aus Phenol und Benzoylchlorid entsprechend Gleichung 3 ist eine zweiphasige Reaktion, bei der Phenol zunächst in wässriger Phase durch die Reaktion mit Natriumhydroxid zu Natriumphenolat aktiviert wird und anschließend in der Phasengrenzfläche mit Benzoylchlorid reagiert.^[179] Das Produkt liegt schließlich in der organischen Phase vor.

In Anbetracht des Reaktionsmechanismus¹ ist eine definierte und reproduzierbare Phasengrenzfläche von großer Bedeutung für eine möglichst hohe Reaktionsausbeute. Daher wurden im Rahmen dieses Fallbeispiels folgende Mischstrukturen eingesetzt: Interdigital-Mischer, Emulsions-Mischer sowie *Herringbone*-Mischer. Weiterhin wurden verschiedene, in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe synthetisierte ionische Flüssigkeiten eingesetzt.

Zunächst wurde das Reaktionssystem in der diskontinuierlichen Verfahrensweise an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz eingehend untersucht, um eine Referenzsynthese zu etablieren. Hierbei wurden neben der Katalysator-freien Synthese auch Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten [BMIM]Cl, [HMIM]Br und [EMIM][EtSO₄] durchgeführt.^[180] Anschließend wurde die Reaktion von der Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe in eine von mikrogas chemtech GmbH, Mainz, entwickelte Mikroreaktoranlage überführt, in der die Mischstrukturen entsprechend der jeweiligen Untersuchungen flexibel ausgetauscht werden konnten. Diese Anlage wurde im weiteren Projektverlauf immer weiter an die Bedürfnisse der zweiphasigen Reaktion angepasst.

Die Standardreaktionsbedingungen der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Syntheseführung sind in Tabelle 20 in Abschnitt 10.3.1 dargestellt. Weiterhin sind in Abschnitt 10.3.1 weitere Grundlagen für die ökologische Bewertung dieses Reaktionssystems dargelegt. In Tabelle 11 sind die für die ökologische Bewertung herangezogenen Reaktionsbedingungen zusammengefasst. Die Umweltbelastungspotenziale sowie die Analyse der Gesamtkosten wurden auf die funktionelle Einheit „Bereitstellung von 1 kg Phenylbenzoat“ bezogen.

Zur Berechnung des Energiebedarfs wurden von mikrogas chemtech GmbH Angaben zur Leistungsaufnahme der mikroreaktionstechnischen Anlage zur Verfügung gestellt. Diese Informationen umfassten die Leistungsaufnahme der eingesetzten Pumpen, der Steuerelemente sowie des zunächst für die Temperierung eingesetzten Thermostaten.^[181] Auf Grund der hohen Leistungsaufnahme des Thermostaten (2000 W) wurde jedoch der Energiebedarf zur Temperierung des Reaktionsgemisches thermodynamisch abgeschätzt. Zur Gewährleistung einer konsistenten ökologischen Bewertung wurde dieser Ansatz auch für die Bewertung der diskontinuierlichen Synthesen sowie zur Destillation von Lösungsmitteln gewählt.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

| Reaktionsnr. | Katalysator | Temperatur [°C] | Mischstruktur | Verweilzeit [s] | Ausbeute [%] |
|--------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|--------------|
| 1 | Ohne | 57 | Interdigital-Mischer | 0,83 | 10 |
| 2 | Ohne | 57 | <i>Herringbone</i> -Mischer | 18,8 | 26 |
| 3 | [C ₁₈ MIM]Br | 62 | <i>Herringbone</i> -Mischer | 18,8 | 45 |
| 4 | [C ₁₈ MIM]Br | 68 | Emulsions-Mischer | 1.355 | 51 |
| 5 | [C ₁₈ MIM]Br | 75 | Interdigital-Mischer | 0,83 | 62 |
| 6 | [MIM][BuSO ₃] | 30 | Interdigital-Mischer | 0,83 | 70 |
| 7 | [EMIM][EtSO ₄] | RT | Interdigital-Mischer | 0,83 | 79 |
| 8 | [EMIM][EtSO ₄] | RT | <i>Herringbone</i> -Mischer | 28 | 86 |
| 9 | Ohne | 66 | Batch-Synthese | 5400 (90 min) | 66 |
| 10 | [BMIM]Cl | 45,5 | Batch-Synthese | 2700 (45 min) | 72 |
| 11 | [HMIM]Br | 45,5 | Batch-Synthese | 2100 (35 min) | 78 |
| 12 | [EMIM][EtSO ₄] | 47,5 | Batch-Synthese | 3780 (63 min) | 53 |

Der Fokus der experimentellen Arbeiten lag auf der Etablierung eines automatisierten kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese von Phenylbenzoat. Daher wurde die Produktausbeute gaschromatografisch aus der organischen Phase analysiert. Neben einer Redestillation des Toluols erfolgte meist keine weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Die Energie zur Redestillation des Toluols wurde in der ökologischen Bewertung ebenfalls anhand thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt, da hierzu keine weiteren Informationen seitens der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz vorlagen.

Exemplarisch für zwei kontinuierlich geführte Synthesen unter Einsatz von [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] als Phasentransfer-Katalysatoren wurden daher hypothetische Aufarbeitungsszenarien betrachtet, um die aus der Produktisolierung resultierenden Umweltbelastungspotenziale abzuschätzen. Dabei wurde zunächst eine Trennung der beiden Phasen durch Auffangen der Reaktionslösung und Absetzen der nicht mischbaren Lösungsmittel Wasser und Toluol vorausgesetzt. In der wässrigen Phase verbleiben hierdurch neben nicht-umgesetztem Phenol und Natriumhydroxid auch die

jeweilige ionische Flüssigkeit sowie das bei der Reaktion entstehende Natriumchlorid. Die organische Phase enthält hingegen nicht-umgesetztes Benzoylchlorid sowie das Produkt Phenylbenzoat.^[182] Angesichts des hohen Siedepunktes von Phenylbenzoat (315 °C) muss die Toluol-Phase mehrfach mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (zur Abtrennung des verbliebenen Benzoylchlorids in Form von Natriumbenzoat) sowie mit Wasser gewaschen, anschließend getrocknet und das Toluol destillativ entfernt werden. Zur umweltgerechten Entsorgung der in der wässrigen Phase enthaltenen ionischen Flüssigkeiten wurden eine destillative Abtrennung des Wassers und eine Entsorgung des Rückstandes als organischer Abfall angenommen.

Da diese Aufarbeitungsprozedur sehr arbeitsaufwändig und energieintensiv ist, wurde schließlich ein Ersatz der wässrigen Phase durch eine geeignete ionische Flüssigkeit angestrebt, die eine automatisierte Phasentrennung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit ermöglicht. Aus diesem Grund wurde die ionische Flüssigkeit [EMIM][EtSO₄] als Lösungsmittel und Phasentransfer-Katalysator herangezogen und die mikroreaktionstechnische Anlage durch ein Phasentrenn-Modul sowie einen Viskositäts-sensor zur Reinheitskontrolle der zurückzuführenden ionischen Flüssigkeit erweitert. Bei der Rückführung der ionischen Flüssigkeit ist zu beachten, dass sich sowohl Reaktionswasser sowie durch die Reaktion in stöchiometrischen Mengen gebildetes Natriumchlorid in der ionischen Flüssigkeitsphase lösen und zu einer Verminderung der Phasentransfer-katalytischen Aktivität führen können. Daher wurde eine Reinigung der ionischen Flüssigkeit zu dem Zeitpunkt angenommen, an dem durch die Akkumulation von Reaktionswasser ein Wassergehalt von 50 % erreicht wird. Die Reinigung erfolgt durch destillative Abtrennung des Wassers sowie Filtration des ausfallenden Natriumchlorids. Eine hypothetische Reinigung bei Erreichen eines Wassergehaltes von 10 % in der Phase der ionischen Flüssigkeit würde zu ähnlichen Umweltbelastungspotenzialen führen, da bei einer thermodynamischen Abschätzung des Energieverbrauchs neben der spezifischen Wärmekapazität und der Verdunstungsenergie nur die Stoffmenge einen signifikanten Einfluss hat.

5.3.2 Konventionelle Synthese im Industriemaßstab

Im Rahmen einer ausführlichen Literatur- und Patentrecherche wurden nur Synthesevorschriften im Labormaßstab ermittelt. Jedoch wurde mit Hilfe von Merck KGaA eine *Scale-up*-Berechnung von zwei ausgewählten Patentschriften durchgeführt^[193], die als Berechnungsgrundlage für die ökologische Bewertung sowie für die Kostenabschätzung der konventionellen Synthese diente. Die industrielle Relevanz dieser beiden Verfahren kann hieraus jedoch nicht abgeleitet werden. Sie dienen somit nur als erste Abschätzung der Umweltbelastungspotenziale der konventionellen technischen Synthese von Phenylbenzoat. In Tabelle 12 sind die Massen der verwendeten Substanzen zusammengefasst, die als Grundlage für die ökologische und ökonomische Bewertung jeweils herangezogen wurden.

Die Energie zur Rückführung von Toluol wurde anhand thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt, wobei ein Rückführungsverlust von 5 % berücksichtigt wurde. Die Energie für die diskontinuierliche Rührwerksanlage sowie zur Förderung der Reaktionsmedien wurde anhand eines Datensatzes, der am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie in einer früheren Studie ^[183] ermittelt wurde, abgeschätzt. Dabei wurden die unterschiedlichen Produktionskapazitäten der betrachteten Anlagen durch einen Kapazitätsexponenten angepasst, der häufig in ökonomischen Abschätzungen Anwendung findet. ^[114]

Tabelle 12: Datenbasis für die ökologische und ökonomische Bewertung der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat im Industriemaßstab

| Patent | Substanz | Masse [kg] |
|--------------------------------------|--|--------------|
| US 2 345 006 ^[158] | Phenol | 320 |
| | Aluminiumtrichlorid | 533 |
| | Benzoylchlorid | 467 |
| | Toluol | 3480 |
| | Eiswasser | 2000 |
| | Verdünnte Schwefelsäure | 1000 |
| | Verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung | 1000 |
| | <i>Phenylbenzoat</i> | 598 (91 %) |
| US 3 772 389 ^[159] | Phenol | 432 |
| | Benzoessäure | 561 |
| | Toluol | 3480 |
| | Borsäure | 13,44 |
| | Xylol | 22,1 |
| | Schwefelsäure 96-98 % | 8 |
| | Wasser | 1500 |
| | Verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung | 1000 |
| | <i>Phenylbenzoat</i> | 855,4 (94 %) |

5.3.3 Definition der Untersuchungsziele

Mit Hilfe der forschungsbegleitenden Ökobilanzierung wurden während der Projektlaufzeit folgende Sachverhalte untersucht:

- 1) Ist der Einsatz ionischer Flüssigkeiten zur Katalyse von Phasentransfer-Reaktionen aus ökologischer Sicht sinnvoll?
- 2) Welcher der untersuchten Mikromischer führt zu einer optimalen Durchmischung beider Phasen und somit zu einem geringen Umweltbelastungspotenzial der betrachteten Reaktion?
- 3) Ist die kontinuierliche Reaktionsführung im Labormaßstab ökologisch günstiger als die diskontinuierliche Reaktion?
- 4) Wie werden die Umweltbelastungspotenziale der betrachteten Prozesse durch die Produktisolierung bzw. durch die Rückführung der ionischen Flüssigkeiten beeinflusst?

- 5) Wie wirkt sich die Substitution des Lösungsmittels Wassers durch die ionische Flüssigkeit [EMIM][EtSO₄] auf das Umweltwirkpotenzial der kontinuierlichen Synthesen zur Herstellung von Phenylbenzoat aus?
- 6) Sind die im Rahmen des Projektes entwickelten kontinuierlichen Synthesen aus ökologischer Sicht vergleichbar mit der konventionellen Herstellung der untersuchten Modellschubstanz im Industriemaßstab?

Weiterhin wurde das ökonomische Potenzial der kontinuierlichen Synthese im Mikroreaktor sowohl im Labormaßstab als auch extrapoliert in den Industriemaßstab gegenüber den jeweiligen diskontinuierlichen Synthesen abgeschätzt. Die Ergebnisse hierzu sind im Abschnitt 6 dargelegt.

5.3.4 Ergebnisse der ökologischen Bewertung

Die experimentellen Arbeiten wurden unter verschiedenen Synthesebedingungen, z. B. bei Reaktionstemperaturen zwischen 20 und 80 °C und unter Verwendung verschiedener ionischer Flüssigkeiten sowie unterschiedlicher Mischer-Typen durchgeführt. Diese Reaktionsparameter beeinflussen nicht nur die Ausbeute, sondern auch das Umweltbelastungspotenzial des untersuchten Reaktionssystems (Abbildung 26).

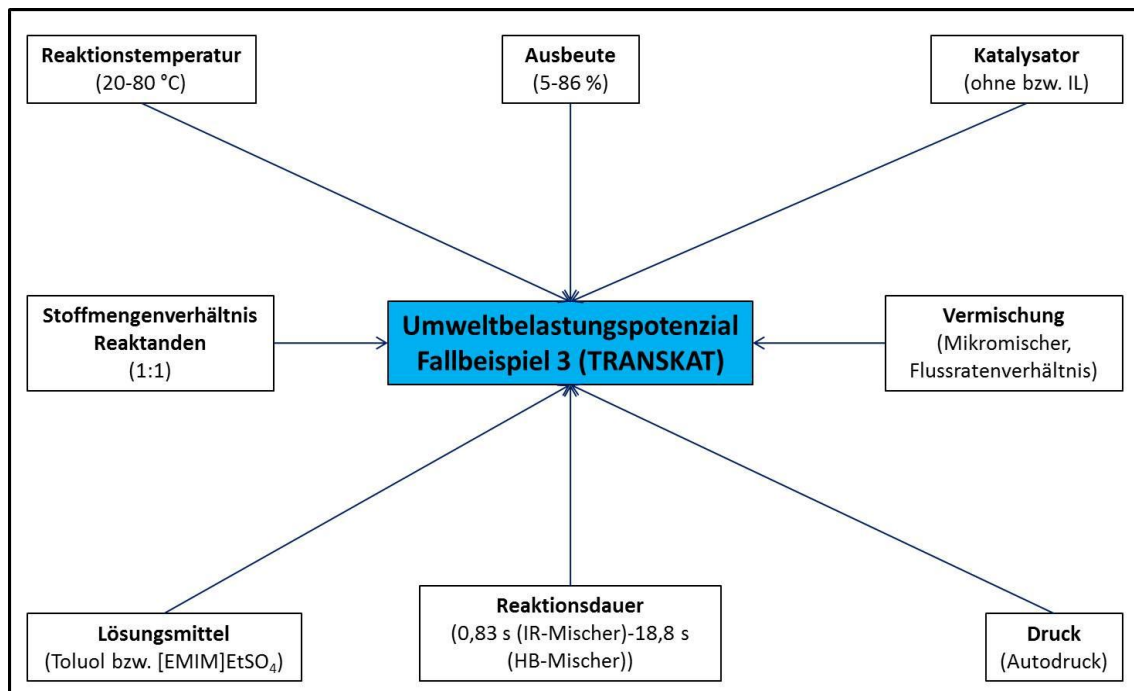


Abbildung 26: Reaktionsparameter der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat mit Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial (in Klammern: Variationsbreite im vorliegenden Fallbeispiel)

Bei der Analyse der daraus resultierenden Umweltwirkpotenziale im Rahmen dieses Fallbeispiels hat sich gezeigt, dass die Reaktionsausbeute am besten geeignet ist, den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf das Umweltbelastungspotenzial verschiedener Verfahrensalternativen darzustellen. Dieser Sachverhalt ist exemplarisch am Beispiel der Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von [C₁₈MIM]Br im Interdigital-Mischer in Abbildung 27 dargestellt. Es wurden daher für die ökologische Bewertung stets die Parameterkonstellationen herangezogen, die zu den

jeweils höchsten Umsätzen/Ausbeuten führten. Auf diese Weise war eine Fokussierung auf die aussagekräftigsten experimentellen Untersuchungen zur Ableitung belastbarer Aussagen im Rahmen der ökologischen Bewertung möglich.

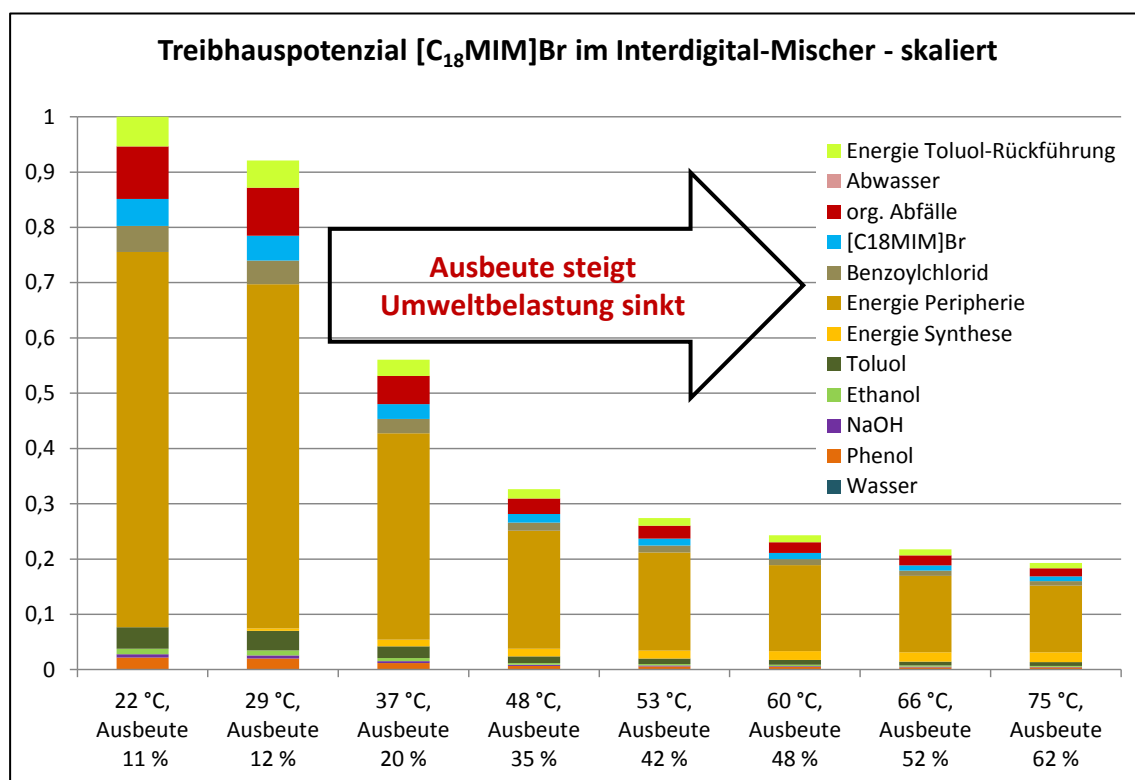


Abbildung 27: Zusammenhang zwischen der Reaktionsausbeute und dem resultierenden Umweltbelastungspotenzial am Beispiel der Synthese von Phenylbenzoat im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [C₁₈MIM]Br

Angeichts der geringen Ausbeute und der daraus resultierenden hohen Umweltwirkpotenziale wurde in den folgenden Ausführungen die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer ohne Zugabe eines Phasentransfer-Katalysators (Reaktionsnr. 1, Tabelle 11) als Basis für die ökologische Bewertung herangezogen und die Wirkpotenziale aller anderen Szenarien darauf normiert. Weitere Umweltbelastungspotenziale werden schließlich in Abschnitt 10.3.2 dargestellt.

5.3.4.1 Überblick über die kontinuierlichen Reaktionen

In Abbildung 28 ist das Treibhauspotenzial der kontinuierlich geführten Reaktionen ohne und mit Verwendung von [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] als Phasentransfer-Katalysatoren dargestellt. Das Treibhauspotenzial wird maßgeblich durch die Energiebereitstellung für die Reaktorperipherie beeinflusst. Darüber hinaus zeichnet sich eine deutliche Abhängigkeit des Umweltbelastungspotenzials von der Reaktionsausbeute ab. So weist die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer ohne Zugabe eines Phasentransfer-Katalysators (Reaktionsnr. 1) das höchste Treibhauspotenzial bei einer Ausbeute von 10 % auf. Allerdings kann bereits ohne Zugabe einer ionischen Flüssigkeit durch einen Wechsel der Mischstruktur zu einem *Herringbone*-Mischer (Reaktionsnr. 2) eine signifikante Verringerung des Treibhauspotenzials um 60 % erzielt werden.

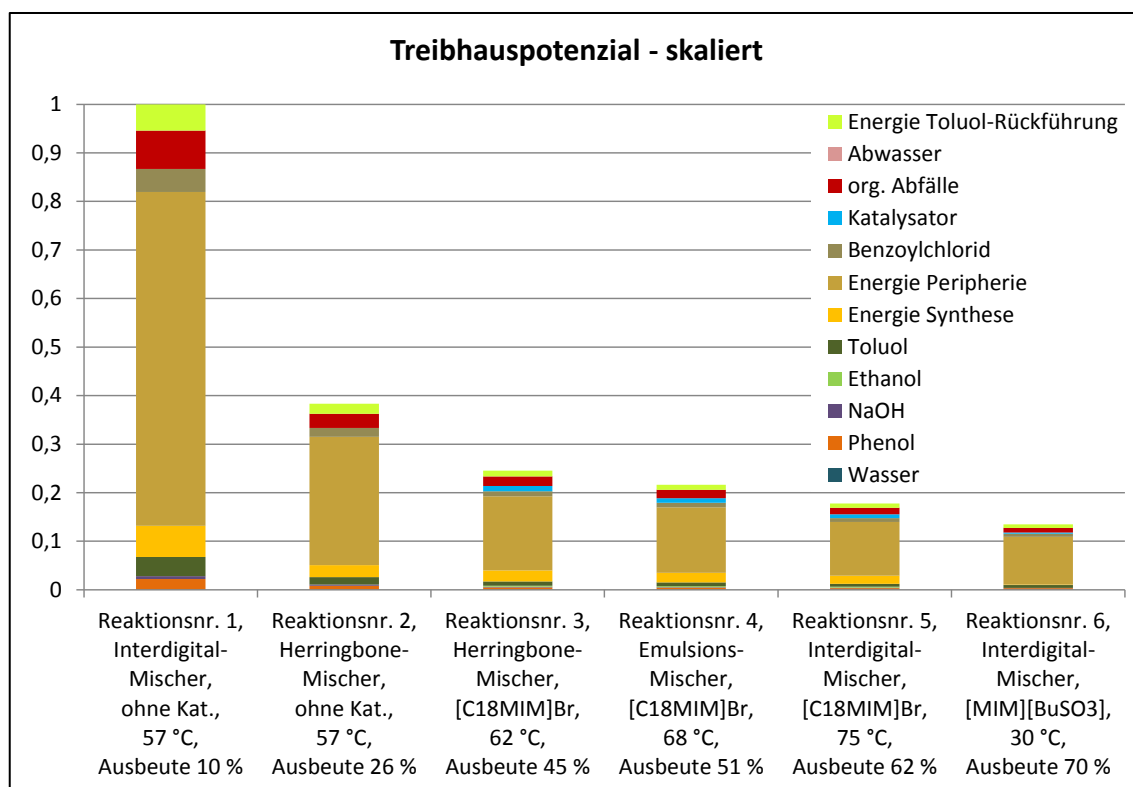


Abbildung 28: Treibhauspotenzial für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat in verschiedenen Mischstrukturen mit und ohne Verwendung von ionischen Flüssigkeiten

Aus der Zugabe von [C₁₈MIM]Br (Reaktionsnr. 3) resultiert eine weitere Reduktion des Treibhauspotenzials um 36 % gegenüber der nicht-katalysierten Reaktion im *Herringbone*-Mischer. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Reaktionsführung ohne Katalysator erwies sich der Interdigital-Mischer bei Nutzung des Phasentransfer-Katalysators [C₁₈MIM]Br (Reaktionsnr. 5) als günstigste Mischstruktur, gefolgt von Emulsions- (Reaktionsnr. 4) und *Herringbone*-Mischer (Reaktionsnr. 3). Den niedrigsten Beitrag zum Treibhauspotenzial weist jedoch die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [MIM][BuSO₃] (Reaktionsnr. 6) mit einer Ausbeute von 70 % auf.

Fallbeispiel 1 (Abschnitt 5.1) sowie frühere Studien haben gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten vor dem Hintergrund ihrer (Energie- und Material-)aufwändigen Herstellung sowie ihrer potenziellen Umweltbelastungen nicht *a priori* als „grüne“ Lösungsmittel gelten können.^[184, 185] Am Beispiel der Phasentransferkatalyse zur Synthese von Phenylbenzoat wird jedoch deutlich, dass der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten trotz des ökologischen Rucksackes dieser Substanzklasse, ganzheitlich betrachtet, zu einer signifikanten Reduktion des Umweltbelastungspotenzials einer chemischen Synthese führen kann, wenn sie, wie in diesem Anwendungsbeispiel, in katalytischen Mengen eingesetzt werden.

5.3.4.2 Gegenüberstellung mit den diskontinuierlichen Synthesen

In Abbildung 29 sind die Beiträge zum Treibhauspotenzial, die aus der diskontinuierlichen Reaktion ohne und mit Implementierung von ionischen Flüssig-

keiten als Phasentransfer-Katalysatoren resultieren, im Vergleich zu den kontinuierlichen Synthesen im Interdigital-Mischer unter Verwendung von $[C_{18}MIM]Br$ und $[MIM][BuSO_3]$ (Reaktionsnr. 5 und 6) dargestellt. Die destillative Rückführung von Toluol sowie die Entsorgung der organischen Abfallstoffe weisen für die diskontinuierlichen Reaktionen einen signifikanten Beitrag zum Treibhauspotenzial auf.

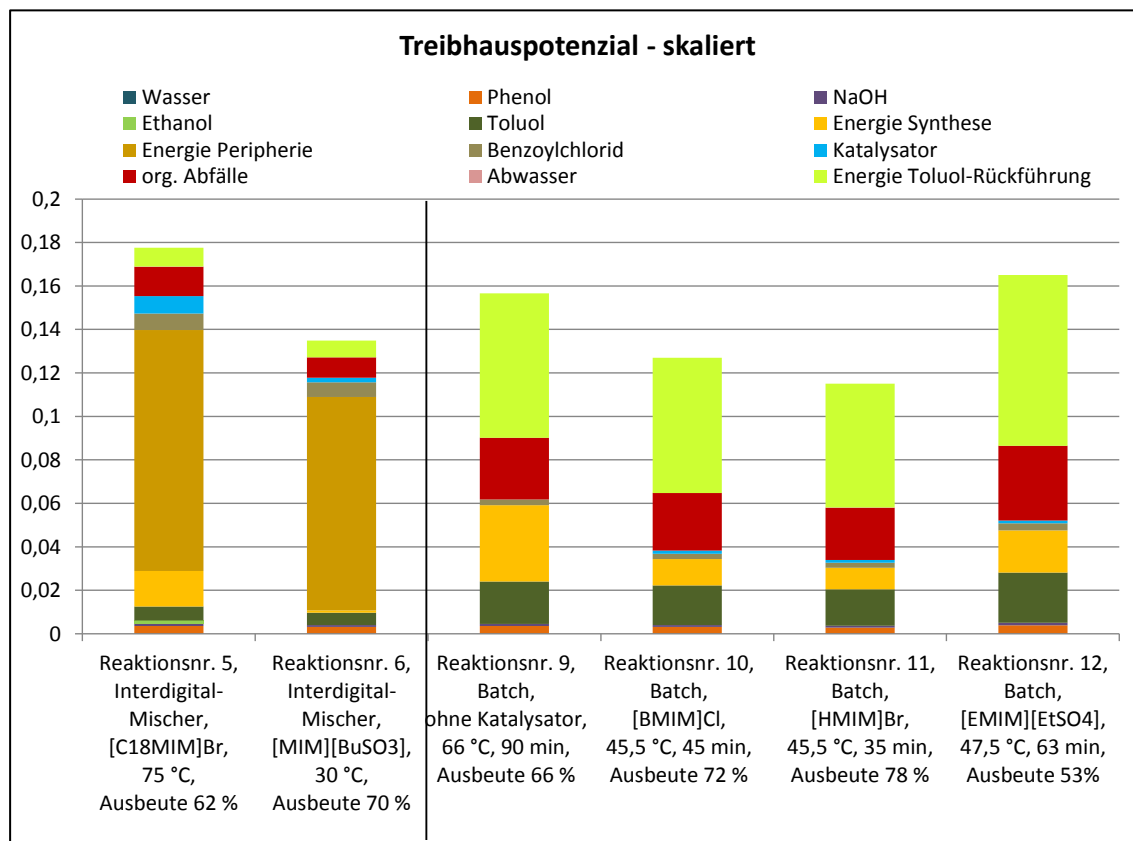


Abbildung 29: Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials für die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer und für die diskontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat

In Summe sind jedoch die Treibhauspotenziale der diskontinuierlichen Synthesen (Reaktionsnr. 9 bis 12) vergleichbar zu den Treibhauspotenzialen der kontinuierlichen Reaktionen. Allerdings sollte beachtet werden, dass der Energiebedarf der Reaktorperipherie einen hohen Einfluss auf das Treibhauspotenzial der kontinuierlichen Synthesen aufweisen. Bei der Übertragung der diskontinuierlichen Synthese in den Pilot- oder Industriemaßstab wird zusätzlich zur Energie für die Erwärmung der Reaktionsmischung ebenfalls Energie zur Förderung der Reaktionslösung, zum Mischen sowie zur Überwachung benötigt, die im Labormaßstab nur für die kontinuierliche Synthese berücksichtigt wurden. Somit würde sich bei einer Übertragung der diskontinuierlichen Synthesen in den Produktionsmaßstab ein zusätzlicher Beitrag zum Umweltbelastungspotenzial durch den Energiebedarf der Reaktorperipherie ergeben.

Weiterhin ist zu beobachten, dass das Phasentransfer-katalytische Potenzial der verwendeten ionischen Flüssigkeiten in der diskontinuierlichen Verfahrensweise weniger ausgeprägt ist als in der kontinuierlichen Verfahrensweise. Die katalytischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten $[BMIM]Cl$ und $[HMIM]Br$ (Reaktionsnr. 10

und 11) in den diskontinuierlichen Synthesen spiegeln sich hauptsächlich durch eine signifikante Reduktion der Reaktionsdauer sowie eine leichte Erhöhung der Reaktionsausbeute wider.

5.3.4.3 Einfluss der Produktisolierung

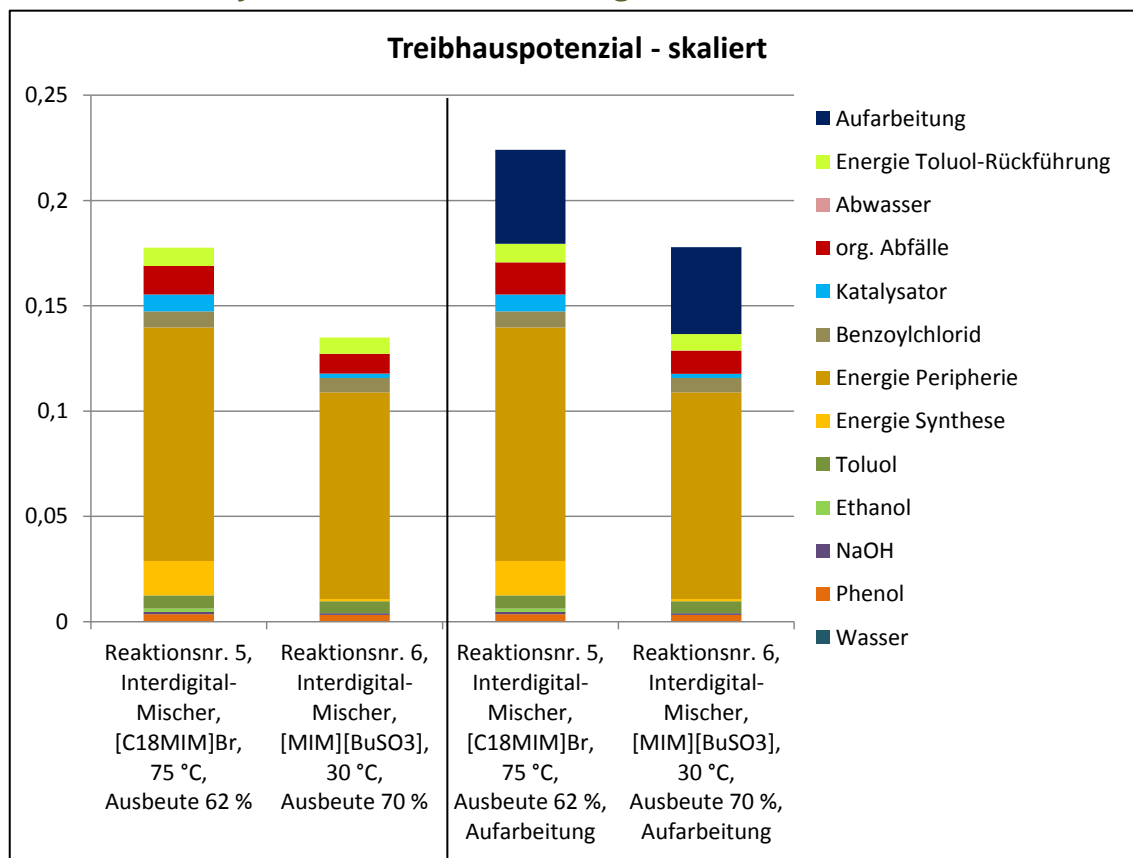


Abbildung 30: Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials zweier ausgewählter kontinuierlicher Synthesen von Phenylbenzoat ohne und mit Berücksichtigung hypothetischer Aufarbeitungsszenarien

Für die kontinuierliche Synthesen von Phenylbenzoat im Interdigital-Mischer unter Zugabe von [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] (Reaktionsnr. 5 und 6) werden in Abbildung 30 die Umweltbelastungspotenziale dargestellt, die sich aus der Berücksichtigung hypothetischer Aufarbeitungsszenarien ergeben. Insbesondere durch den hohen Energiebedarf zur Abtrennung des Wassers für eine umweltgerechte Entsorgung der organischen Abfallstoffe (inklusive ionischer Flüssigkeiten) resultiert ein signifikant höheres Umweltbelastungspotenzial der betrachteten Reaktionen. Sofern für die wässrige Phase eine andere Entsorgungsprozedur möglich ist, z. B. eine Abtrennung des Wassers durch geeignete Membranen^[194], könnte sich der Einfluss der Aufarbeitung infolge der energieintensiven Wasserabtrennung jedoch vermindern.

5.3.4.4 Ersatz der wässrigen Phase durch [EMIM][EtSO₄]

Aus der arbeits- und energieintensiven Aufarbeitungsprozedur der kontinuierlich geführten Reaktionen unter Verwendung von [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] in einem Wasser/Toluol-Gemisch resultierte die Bestrebung des Ersatzes der wässrigen Phase durch eine geeignete ionische Flüssigkeit. Hierfür wurde [EMIM][EtSO₄] als Lösungs-

mittel und Phasentransfer-Katalysator gewählt, um eine kontinuierliche Produktabtrennung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit zu gewährleisten. Weiterhin wurde die mikroreaktionstechnische Anlage um eine Phasentrenneinheit (Trenn-Modul und weitere Pumpe zur Gewährleistung eines stabilen Flusses) sowie einen Pufferbehälter und einen Viskositätssensor zum Auffangen der ionischen Flüssigkeit und deren Reinheitsüberprüfung erweitert.

Mit Hilfe dieser ionischen Flüssigkeit ist es weiterhin möglich, bei Raumtemperatur zu arbeiten, so dass die Temperier-Einheit (Thermostat bzw. elektrische Beheizung) nicht oder nur zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperatur benötigt wird. Für die Prozessierung im Interdigital-Mischer wurde für die Phase der ionischen Flüssigkeit eine Flussrate von 0,1 mL/min sowie für die organische Phase eine Fließgeschwindigkeit von 0,3 mL/min gewählt. Im *Herringbone*-Mischer wurden jedoch weiterhin die Standardflussgeschwindigkeiten von 0,3 mL/min für die ionische Flüssigkeit und 0,9 mL/min für die Toluol-Phase verwendet.

Der Ersatz der wässrigen Phase durch [EMIM][EtSO₄] ohne Rückführung der ionischen Flüssigkeit (Reaktionsnr. 7 und 8) führt zu einer signifikanten Erhöhung des Treibhauspotenzials (Abbildung 31), da die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit sehr material- und energieintensiv ist. Bei einer Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedien tragen somit die Vorketten stärker zum Umweltbelastungspotenzial der betrachteten Reaktion bei als bei einem Einsatz in katalytischen Mengen. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass der Energiebedarf für die Peripherie einen höheren Beitrag zum Treibhauspotenzial der Reaktion im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] (Reaktionsnr. 7) aufweist. Dieser Befund basiert auf den geringeren Flussraten und der sich daraus ergebenden geringeren Produktmenge je Synthesezyklus.

Bei Verwendung von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige zweite Phase spiegelt sich ebenfalls derselbe Trend wider, der bereits bei den nicht-katalysierten kontinuierlichen Reaktionen beobachtet werden konnte: Die Reaktionsausbeute im *Herringbone*-Mischer (Reaktionsnr. 8) ist höher als im Interdigital-Mischer. Die Ursache hierfür scheint in einer erhöhten Phasengrenzfläche gegenüber der Vermischung im Interdigital-Mischer zu liegen.

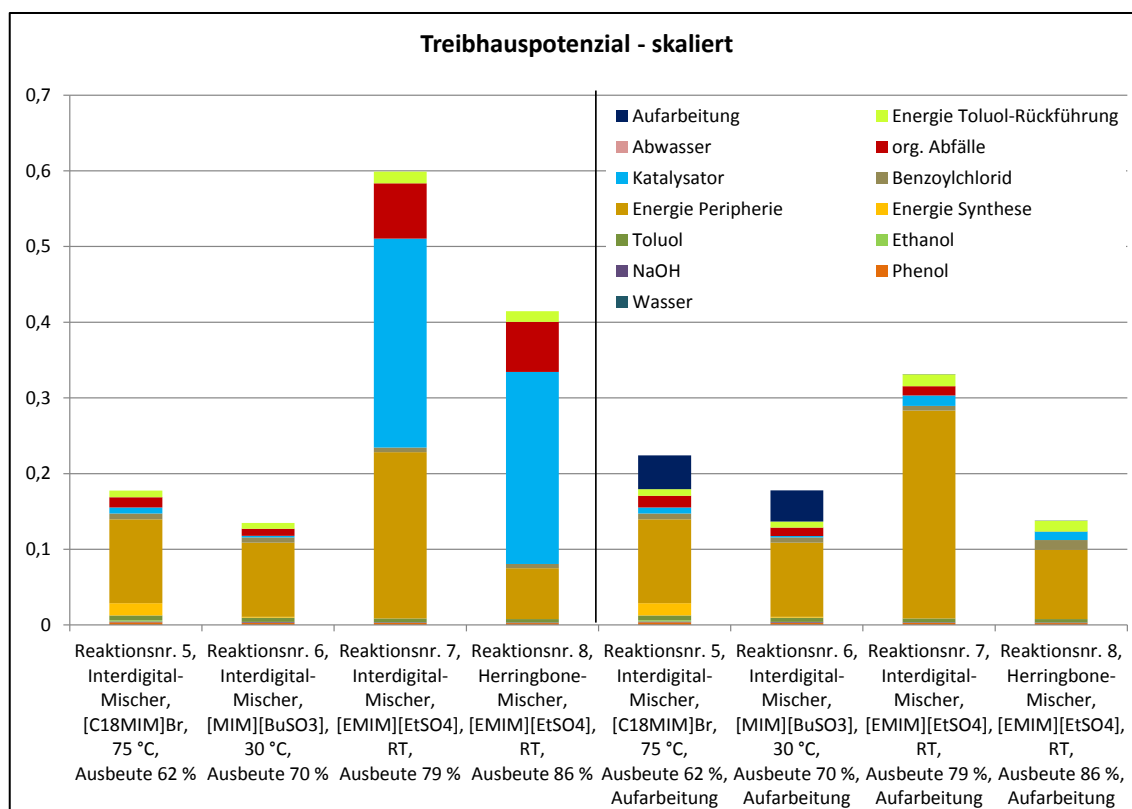


Abbildung 31: Treibhauspotenzial für die Gegenüberstellung der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysator ([C₁₈MIM]Br, [MIM][BuSO₃]) sowie als eigenständige Phase ([EMIM][EtSO₄]), ohne und mit Aufarbeitung

Sofern eine automatisierte Phasentrennung zur Produktisolierung sowie effiziente Rückführung von [EMIM][EtSO₄] realisiert wird, kann das Umweltbelastungspotenzial der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat signifikant reduziert werden. Abbildung 31 kann entnommen werden, dass in diesem Fall eine Reduktion des Treibhauspotenzials der Reaktion im *Herringbone*-Mischer um 22 % gegenüber der Synthese im Interdigital-Mischer unter Einsatz von [MIM][BuSO₃] als Phasentransfer-Katalysator sowie unter Berücksichtigung einer hypothetischen Aufarbeitungsprozedur (Reaktionsnr. 6, Aufarbeitung) gesenkt werden kann.

Die Verwendung von [EMIM][EtSO₄] als Ersatz der wässrigen Phase erscheint daher unter der Prämisse der automatisierten Phasentrennung und Rückführung der Reaktionsmedien im *Herringbone*-Mischer als ökologisch vorteilhafteste Synthese-Alternative zur Übertragung in den Pilot- oder Industriemaßstab. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass von Diethylsulfat, das zur Herstellung von [EMIM][EtSO₄] eingesetzt wird, erhebliche Gesundheits- und Umweltgefährdungen ausgehen^[186], so dass die Handhabung unter Einhaltung strenger Sicherheitsvorschriften erfolgen sollte.

5.3.4.5 Gegenüberstellung der aktuellen Ergebnisse mit der industriellen Synthese von Phenylbenzoat

In Abbildung 32 ist das Treibhauspotenzial der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat unter Zugabe von [MIM][BuSO₃] und [EMIM][EtSO₄] im Interdigital- bzw. *Herringbone*-Mischer unter Berücksichtigung der Aufarbeitung im Vergleich zur konventionellen Herstellung dargestellt, die anhand der beiden Patentschriften US 2 345 006^[158] sowie US 3 772 389^[159] abgeschätzt wurde. Für die Reaktion im *Herringbone*-Mischer unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] wurde zusätzlich ein *Best Case*-Szenario unter der Annahme einer Produktausbeute von 95 % sowie einer Energiebereitstellung für die Rückführung von Toluol in Form von Dampf (höherer Wirkungsgrad als bei Erhitzen mittels Ölbad im Labormaßstab) analysiert.

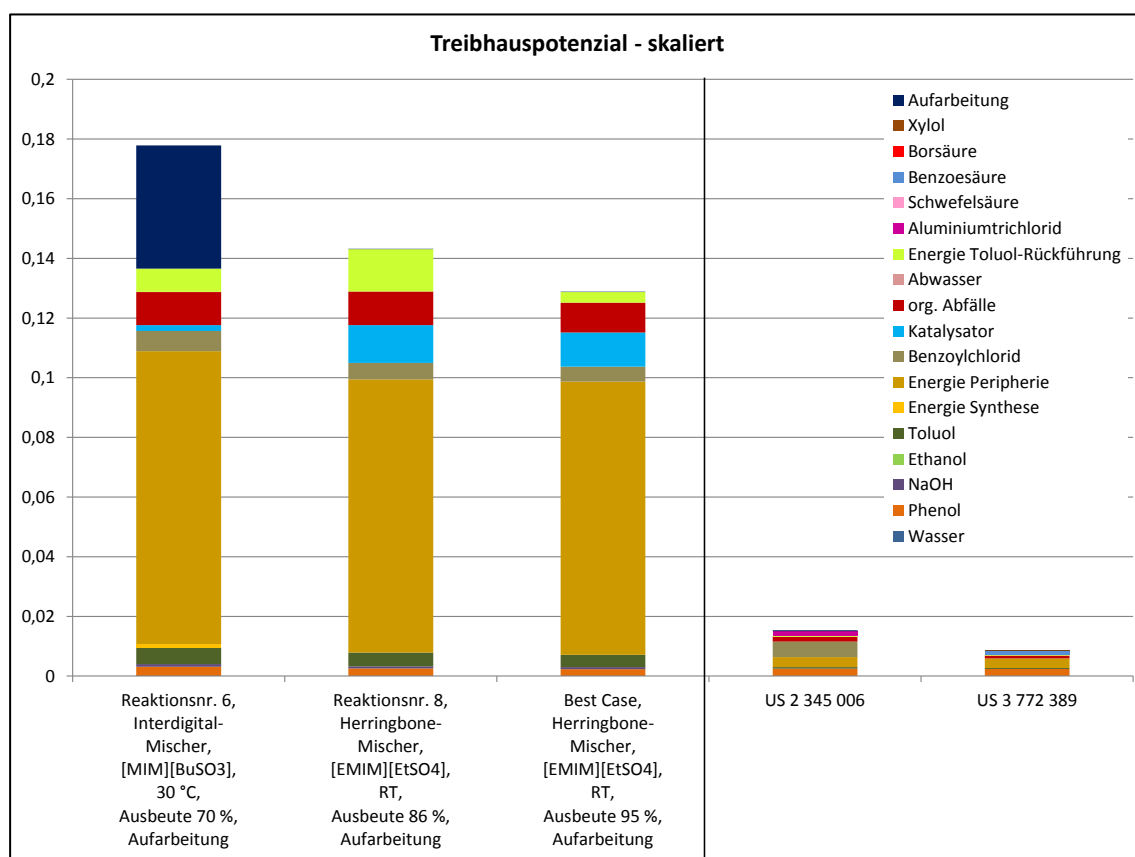


Abbildung 32: Gegenüberstellung des Treibhauspotenzials der kontinuierlich geführten Reaktionen im Interdigital- bzw. *Herringbone*-Mischer unter Implementierung von [MIM][BuSO₃] bzw. [EMIM][EtSO₄] (inklusive *Best Case*-Szenario) mit der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat, abgeschätzt auf Basis von Patentschriften

Das Treibhauspotenzial, das aus der Abschätzung der konventionellen Synthese resultiert, ist um 90 % (US 2 345 006) bzw. 94 % (US 3 772 389) geringer als das Treibhauspotenzial, das durch die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im *Herringbone*-Mischer unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] (Reaktionsnr. 8) verursacht wird. Auch die kontinuierliche Synthese im *Herringbone*-Mischer unter Annahme von *Best Case*-Bedingungen trägt signifikant stärker zum Treibhauspotenzial bei als die konventionellen Verfahren auf Basis der Patentschriften. Die Ursache

hierfür liegt im vergleichsweise hohen Energiebedarf der peripheren Geräte, insbesondere der Pumpen.

Bei einer späteren Übertragung in den Industriemaßstab sollte daher der Energiebedarf zur Förderung der Reaktionslösungen sowie zur Steuerung und Überwachung der mikroreaktionstechnischen Anlage deutlich reduziert werden, z. B. durch eine bessere Kapazitätsauslastung der Geräte, um eine ökologische Konkurrenzfähigkeit der kontinuierlichen Synthese gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion zu gewährleisten.

5.3.5 Zusammenfassung Fallbeispiel 3

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die aus den kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat in der mikroreaktionstechnischen Anlage resultierenden Umweltbelastungspotenziale deutlich mit der erzielten Reaktionsausbeute zusammenhängen. Die erarbeitete kontinuierliche Verfahrensweise ist im Labormaßstab ökologisch konkurrenzfähig zur diskontinuierlichen Reaktion. Die ökologische Wettbewerbsfähigkeit kann durch die Reduktion des Energiebedarfs der Reaktorperipherie (Pumpen, Überwachung, Steuerung) positiv beeinflusst werden.

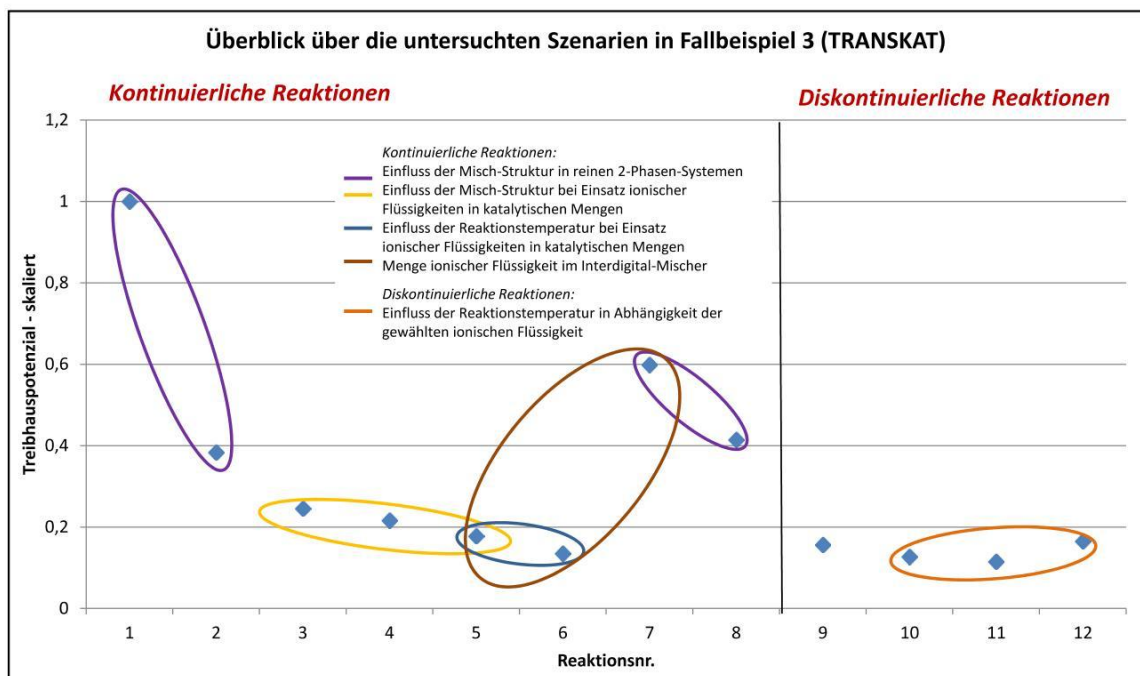


Abbildung 33: Zusammenfassung der ökologischen Tendenzen der Synthese von Phenylbenzoat aus Benzoylchlorid und Phenol in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozessführung im Labormaßstab

In Abbildung 33 sind die aus der ökologischen Bewertung dieses Fallbeispiels ableitbaren Tendenzen zusammengefasst. Innerhalb der diskontinuierlichen Reaktionsführung wurde eine geringe Beeinflussung des Umweltbelastungspotenzials durch die Variation von Reaktionsdauer, -temperatur sowie dem Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren gegenüber der nicht-katalysierten Reaktion festgestellt (orange). Für das Umweltbelastungspotenzial der diskontinuierlichen Reaktionen ist somit lediglich die jeweils erzielte Reaktionsausbeute ausschlaggebend.

Die kontinuierlichen Reaktionen werden hingegen deutlich durch die Menge der eingesetzten ionischen Flüssigkeit (katalytische Mengen oder eigenständige Phase, braun) sowie durch die erzielte Reaktionsausbeute beeinflusst. Die Reaktionsausbeute hängt wiederum maßgeblich von der Reaktionstemperatur in Verbindung mit der gewählten ionischen Flüssigkeit sowie vom Mikromischer ab (blau).

Für die zu Beginn dieses Abschnittes abgeleiteten Untersuchungsziele wurden weiterhin folgende Resultate gefunden:

- 1) Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten, insbesondere $[C_{18}MIM]Br$ sowie $[MIM][BuSO_3]$ sind unter ökologischen Gesichtspunkten geeignete Phasentransfer-Katalysatoren. Sie tragen einerseits zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktionsausbeute gegenüber den nicht-katalysierten Reaktionen in mikrostrukturierten Reaktoren bei und weisen andererseits infolge der geringen eingesetzten Mengen einen vergleichsweise geringen Beitrag zum Umweltbelastungspotenzial der untersuchten Synthesen auf.
- 2) Der Vergleich der verschiedenen Mikromischer zur Erhöhung der Phasengrenzfläche zeigte, dass der Interdigital-Mischer unter Phasentransfer-katalytischen Bedingungen am vorteilhaftesten eingesetzt werden kann (gelb). Allerdings eignet sich der *Herringbone*-Mischer besser für reine zweiphasige Reaktionen (Wasser/Toluol bzw. $[EMIM][EtSO_4]/Toluol$, violett).
- 3) Die kontinuierlichen Reaktionen unter Phasentransfer-katalytischen Bedingungen und diskontinuierlichen Synthesen im Labormaßstab weisen vergleichbare Umweltbelastungspotenziale auf. Allerdings ist bei den diskontinuierlichen Systemen zu beachten, dass bei einer Übertragung in den Pilot- oder Industriemaßstab zusätzlich Energie für die Förderung der Reaktionslösung sowie zur Überwachung und Steuerung benötigt wird. Diese Energie wurde bei den kontinuierlichen Synthesen bereits im Labormaßstab berücksichtigt.
- 4) Aus der Produktisolierung resultieren im Falle der katalysierten kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat höhere Umweltbelastungspotenziale. Diese Erhöhung basiert auf dem hohen Energieaufwand zur Abtrennung des Wassers aus der wässrigen Phase für eine umweltgerechte Entsorgung der darin gelösten organischen Substanzen. Eine Rückführung der ionischen Flüssigkeiten wurde angesichts der geringen Mengen dieser Substanzen vernachlässigt.
- 5) Sofern eine effiziente Rückführung und automatisierte Produktisolierung etabliert wird, ist die Verwendung von $[EMIM][EtSO_4]$ als Ersatz für die wässrige Phase ökologisch vorteilhafter gegenüber der Verwendung katalytischer Mengen ionischer Flüssigkeit in einem Toluol/Wasser-Gemisch.

- 6) Die Umweltbelastungspotenziale der kontinuierlichen Synthese in der mikroreaktionstechnischen Anlage im Labormaßstab sind signifikant höher als die Umweltbelastungspotenziale, die aus der konventionellen, diskontinuierlichen Reaktionsführung im Industriemaßstab resultieren. Dies beruht vorrangig auf dem hohen Energiebedarf für die Reaktorperipherie.

5.3.6 Beurteilung der Datenqualität

Auch in Fallbeispiel 3 ist die zu Grunde liegende Datenqualität als gut einzustufen (Tabelle 13, ausführliche Einschätzung in Tabelle 21, Abschnitt 10.3.3, sowie Tabelle 24, Abschnitt 10.4.2). Für die externe Referenzreaktion wurden zwar wie in Fallbeispiel 1 nur Verfahrensvorschriften im Labormaßstab gefunden, allerdings wurde hier mit Hilfe des Industriepartners Merck KGaA eine *Scale-up*-Berechnung für zwei ausgewählte Vorschriften durchgeführt. Beide Patentschriften führten im Industriemaßstab zu ähnlichen Umweltwirkpotenzialen sowie vergleichbaren Herstellkosten für die Produktion der Modellschubstanz Phenylbenzoat.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Pedigree-Matrix für Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

| Daten | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
|---|--------------|-----------------|-----------------|------------|
| Externe Referenzreaktion | 2,2 | 3,4 | 2 | 1 |
| Interne Referenzreaktion | 2,25 | 1,75 | 2,5 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | 2 | 1 | 2 | 1 |
| Produktisolierung/ Aufarbeitung im Labormaßstab | 3 | 3,5 | 2,25 | 1 |
| Kostenabschätzung | 2,7 | 2,3 | 2,2 | 1 |
| TRANSKAT (arithmetisches Mittel) | 2,4 | 2,4 | 2,2 | 1 |

Die experimentellen Daten wurden ebenso wie in den vorangegangenen Fallbeispielen im Rahmen des Kooperationsprojektes zeitnah zur Verfügung gestellt. Eine Produktisolierung und Medienrückführung im Falle der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren wurde nicht in die experimentellen Untersuchungen aufgenommen, so dass hier eine Abschätzung der Umweltbelastungspotenziale auf Basis von Annahmen durchgeführt wurde. Für die Nutzung ionischer Flüssigkeiten als eigenständige Phase stand jedoch schließlich die Phasentrennung und automatisierte, kontinuierliche Medienrückführung im Fokus der experimentellen Untersuchungen.

6 Kostenbewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

Neben der ökologischen Wettbewerbsfähigkeit ist auch die ökonomische Vorteilhaftigkeit ausschlaggebend für die Übertragung einer technologischen Innovation in den Industriemaßstab als Ersatz für konventionelle Technologien. Daher wurden auf Basis der experimentellen Ergebnisse und der *Scale-up*-Berechnungen^[193] für die zuvor genannten Patentschriften US 2 345 066^[158] bzw. US 3 772 389^[159] sowie anhand des Aufbaus der mikroreaktionstechnischen Anlage die Kosten für die Synthese von 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise ermittelt. Darüber hinaus erfolgte eine Abschätzung der Kosten für die kontinuierliche Herstellung von Phenylbenzoat im Industriemaßstab, die den Kosten der konventionellen Synthese gegenübergestellt wurden.

6.1 Datenbasis

6.1.1 Labormaßstab

Zur Ermittlung der Jahreskapazitäten wurde für die diskontinuierlichen Reaktionen der Chemikalienverbrauch bzw. die Produktausbeute von dem real durchgeführten 60 mL-Ansatz (im 100 mL-Kolben) auf einen 300 mL-Ansatz (im 500 mL-Kolben) extrapoliert. Dies diente einerseits der besseren Auslastung der Reaktionskapazität und der Erhöhung der synthetisierten Substanzmenge sowie andererseits einer Verringerung der Personalkosten pro kg Phenylbenzoat. Dabei wurde angenommen, dass sich die Substanzmenge in einem 500 mL-Kolben ähnlich handhaben lässt wie die Substanzmenge in einem 100 mL-Kolben (gleiche Vorbereitungs-, Reaktionszeiten sowie ähnlicher Aufarbeitungsaufwand).

In der kontinuierlichen Verfahrensweise wurde in Anbetracht der hohen Automatisierung und Steuerung der kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor-Anlage eine Synthesezeit von 24 Stunden pro Tag und 350 Tagen pro Jahr vorausgesetzt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde für die Reaktionen in der diskontinuierlichen Verfahrensweise von einer Arbeitszeit von 8 Stunden pro Arbeitsschicht im Dreischicht-Betrieb und 250 Tagen pro Jahr ausgegangen.

Die Material- und Energiekosten wurden auf Basis der Reaktionsprotokolle der Arbeitsgruppe Löwe linear auf die jeweilige jährliche Produktionskapazität unter Berücksichtigung von Anlagenreinigungszeiten (mikroreaktionstechnische Anlage 1 x wöchentlich, konventioneller Laborarbeitsplatz nach jedem Ansatz) extrapoliert. Die Substanzmengen wurden durch Multiplikation mit Katalogpreisen^[187] in die Berechnungen einbezogen. Zur Kalkulation der Energiekosten wurden 0,20 €/kWh^[188] und für Wasser 1,99 €/m³^[189] zu Grunde gelegt.

Im Rahmen der Phasentransfer-Katalyse wurden ionische Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren eingesetzt, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Löwe synthetisiert wurden. Für diese ionischen Flüssigkeiten erfolgte anhand der

verwendeten Synthesevorschriften sowie auf Basis der für die benötigten Substanzen ermittelten Marktpreise eine Kalkulation des „Selbstkostenpreises“ wiederum unter Einbezug von Personalkosten. Dieser „Selbstkostenpreis“ wurde in der Ermittlung der variablen Kosten an Stelle des Marktpreises verwendet.

Zur Fixkostenanalyse wurde für die diskontinuierliche Synthese ein Standardlaborarbeitsplatz, bestehend aus Magnetrührer (inklusive Heizplatte), 500 mL-3-Hals-Kolben, Rückflusskühler, KPG-Rührer mit Rührwerk sowie Stativmaterial auf Basis einer Versuchsbeschreibung der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz^[180] abgeschätzt (Tabelle 22, Abschnitt 10.4). Die Berechnung der Fixkosten der kontinuierlichen Reaktionen wurde auf Basis der von dem Anlagenhersteller mikrogas chemtech GmbH zur Verfügung gestellten Angaben^[190] zum voraussichtlichen Netto-Verkaufspreis der kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor-Anlage, den Wartungskosten sowie den jeweiligen Lebensdauern der einzelnen Komponenten durchgeführt. Der ursprüngliche Aufbau der mikroreaktionstechnischen Anlage wurde im Laufe des Projektes sukzessive an die Bedürfnisse der Reaktionsführung angepasst. In der Kostenabschätzung der kontinuierlichen Reaktionsführung im Labormaßstab wurde daher je nach Syntheseart (ionische Flüssigkeit als Katalysator oder ionische Flüssigkeit als eigenständige Phase) zwischen zwei Aufbauvariationen gewählt, die in Tabelle 14 dargestellt sind.

Tabelle 14: Aufbauvariationen der mikroreaktionstechnischen Anlage im Labormaßstab

| Funktion | Verwendung ionischer Flüssigkeiten in katalytischen Mengen | | Verwendung ionischer Flüssigkeiten als eigenständige Phase | |
|---------------------|--|---------------|--|---------------|
| | <i>Komponente</i> | <i>Anzahl</i> | <i>Komponente</i> | <i>Anzahl</i> |
| Reaktion | Mikromischer | 1 | Mikromischer | 1 |
| | | | Trennmodul | 1 |
| Förderung | Kolbenpumpe (Edukte) | 2 | Kolbenpumpe (Edukte) | 2 |
| | | | Kolbenpumpe (Produkt) | 1 |
| Temperierung | Thermostat | 1 | Heizpatrone | 1 |
| | Zahnradpumpe | 1 | | |

Die Einschätzung des Personalbedarfs erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe.^[191] Auf Grund des permanenten Betreuungsbedarfs wurde der Personalaufwand der diskontinuierlichen Synthese in Anlehnung an die Berechnung der Jahreskapazitäten auf 6000 Arbeitsstunden pro Jahr festgesetzt. Pro Ansatz werden inklusive Reaktionsvorbereitung, Syntheseüberwachung, Produktisolierung sowie Reinigung der verwendeten Laborgeräte ca. 2 Stunden im Routinefall benötigt.^[191] Für die kontinuierliche Reaktionsführung im Labormaßstab wurde hingegen ein Personalbedarf von 110 min^[191] pro Tag angenommen, wobei eine personelle Besetzung des fiktiv angenommenen Labors jedoch nur an 250 Tagen im Jahr gegeben ist. In diesem Personalaufwand sind ebenfalls die Vorbereitung der Reaktion (z. B. Befüllen der

Vorratsgefäße), die Überwachung (Probenahme, Überprüfung der Betriebsparameter), Produktisolierung sowie 1 x wöchentliche Reinigung der mikroreaktionstechnischen Anlage enthalten. Es wurde mit einem Stundenlohn von 18 €/h gerechnet, der auf einem mittleren Stundenlohn für Chemielaboranten^[192] beruht und einen pauschalen Arbeitgeberanteil zur Sozialversicherung von 19,5 % enthält.

6.1.2 Industriemaßstab

Auf Basis von zwei Patenten zur Herstellung von Phenylbenzoat in Kooperation mit dem Projektpartner Merck KGaA wurden die Substanzmengen und Herstellungskosten für die konventionelle Synthese dieses Produktes im Industriemaßstab (Tabelle 12) abgeschätzt.^[158, 159, 193] Diesen Abschätzungen wurden die Kosten für 1 kg Phenylbenzoat gegenübergestellt, die sich bei einer Übertragung der kontinuierlich geführten Mikroreaktor-Synthese in den Industriemaßstab ergeben würden. Die Abschätzung der Fix- sowie Personalkosten der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat extrapoliert in den Industriemaßstab erfolgte anhand der für die Patentschriften zur Verfügung gestellten Angaben. Weiterhin wurden die Materialkosten anhand von Preisen für industrielle Absatzmengen^[193, 194, 195] abgeschätzt (exemplarisch in Tabelle 23 dargestellt). Für die Extrapolation in den Industriemaßstab wurde eine jährliche Produktionskapazität von 1000 t Phenylbenzoat zu Grunde gelegt.^[193]

6.2 Definition der Untersuchungsziele

Mit Hilfe der ökonomischen Abschätzung wurden folgende Fragestellungen analysiert:

- 1) Ist die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im Mikroreaktor konkurrenzfähig zu der konventionellen diskontinuierlichen Verfahrensweise im Labormaßstab?
- 2) Welche Kostenart beeinflusst maßgeblich die Gesamtkosten?
- 3) Wie reduzieren sich die Kostenbeiträge bei einer Überführung in den Industriemaßstab?
- 4) Könnte eine äquivalente mikroreaktionstechnische Synthese im industriellen Produktionsmaßstab konkurrenzfähig zur konventionellen Synthese sein?

6.3 Ergebnisse

In den nachfolgenden Säulendiagrammen wurden die Szenarien-Bezeichnungen aus der ökologischen Bewertung (Abschnitt 5.3) aufgegriffen.

6.3.1 Ökonomische Betrachtung im Labormaßstab

Als Vertreter der diskontinuierlichen Verfahrensweise im Labormaßstab wurden die Synthese ohne Katalysator (Reaktionsnr. 9) sowie die Reaktion unter Einsatz von [BMIM]Cl (Reaktionsnr. 10) herangezogen. Im Rahmen der kontinuierlichen Prozessführung wurden die Reaktionen unter Zugabe von [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] (Reaktionsnr. 5 und 6) als Phasentransfer-Katalysatoren sowie unter Einsatz von [EMIM][EtSO₄] als Ersatz für die wässrige Phase (Reaktionsnr. 8) betrachtet, da diese jeweils die höchsten Reaktionsausbeuten innerhalb der

kontinuierlichen Verfahren aufweisen und somit auch zu den jeweils niedrigsten Kosten führen. Für alle Szenarien wurde die Produktisolierung und Rückführung bzw. Entsorgung der ionischen Flüssigkeit in die ökonomischen Betrachtungen einbezogen.

Bei der Gegenüberstellung der Synthesen von Phenylbenzoat in der kontinuierlich arbeitenden mikroreaktionstechnischen Anlage mit der konventionellen diskontinuierlichen Verfahrensweise zeigt sich ein signifikanter ökonomischer Vorteil der kontinuierlichen Syntheseführung (Abbildung 34). Dieser Vorteil resultiert hauptsächlich aus den deutlich geringeren Personalkosten der kontinuierlichen Reaktionen, die auf der hohen Automatisierung der mikroreaktionstechnischen Anlage beruhen. Weiterhin kann der Abbildung ein höherer Beitrag der Fixkosten zu den Gesamtkosten der kontinuierlichen Syntheseführung im Vergleich zur diskontinuierlichen Reaktionsweise im Labormaßstab entnommen werden, der auf die preisintensivere Anlagenausstattung zurückzuführen ist.

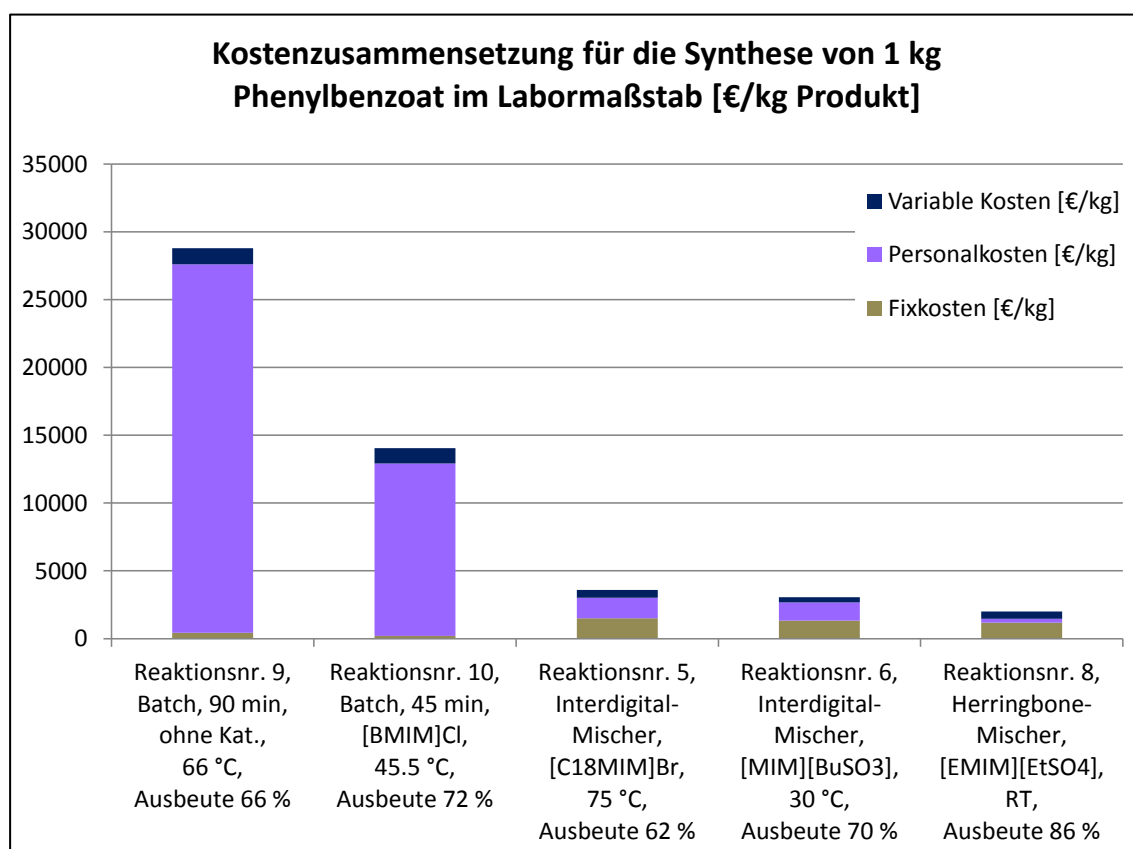


Abbildung 34: Gegenüberstellung der Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab inklusive Aufarbeitung in der diskontinuierlichen sowie in der kontinuierlichen Reaktionsführung (absolute Kosten)

Ähnlich wie für die ökologische Bewertung ist auch im Rahmen der Kostenabschätzung eine Abhängigkeit der Gesamtkosten von der erzielten Reaktionsausbeute zu erkennen. Die kontinuierliche Synthese im *Herringbone*-Mischer unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] und unter Rückführung der ionischen Flüssigkeit weist somit die geringsten Gesamtkosten innerhalb der betrachteten Verfahrensalternativen auf.

In Abbildung 35 ist die Kostenzusammensetzung exemplarisch für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase dargestellt. Hier ist deutlich die Dominanz der Fixkosten zu erkennen. Darüber hinaus werden die Gesamtkosten maßgeblich von den Materialkosten (Chemikalien, Wasser) sowie vom Personalaufwand geprägt.

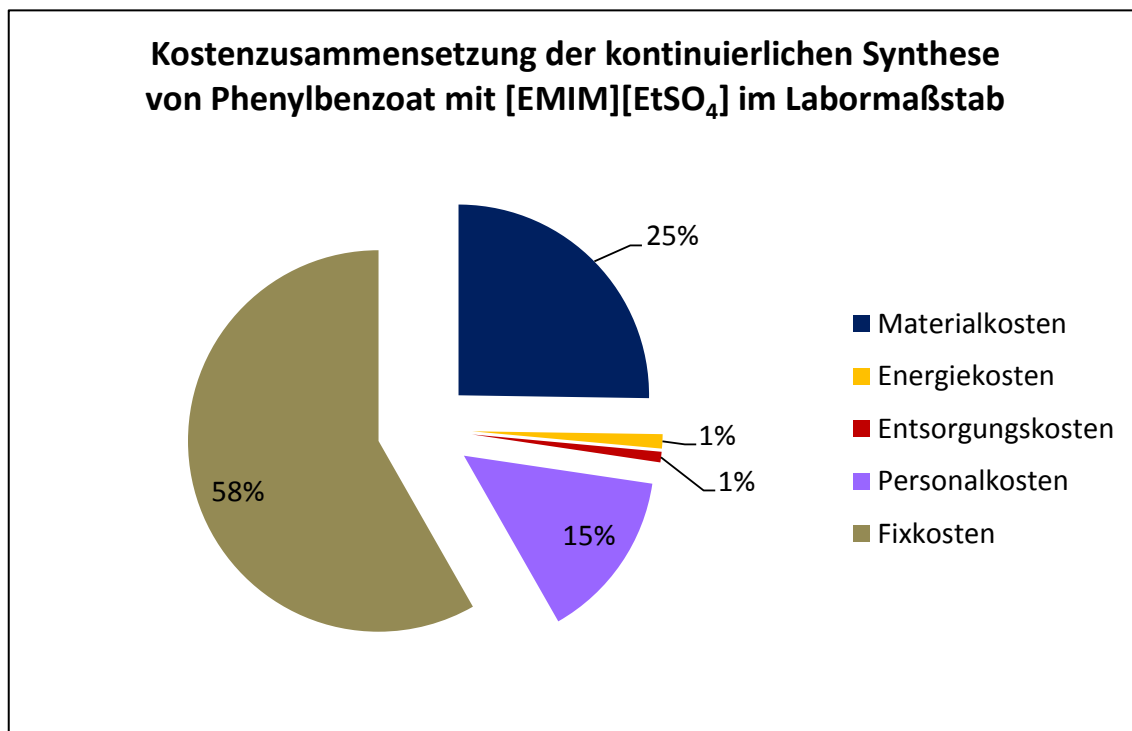


Abbildung 35: Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Zugabe von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase (Labormaßstab)

6.3.2 Ökonomische Betrachtung im Industriemaßstab

Innerhalb des industriellen Maßstabs wurde die im Rahmen dieses Projektes entwickelte kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten sowohl den durch *Scale-up*-Berechnungen für den Industriemaßstab abgeschätzten Patentschriften US 2 345 006 und US 3 772 389 gegenübergestellt als auch in Bezug zu dem aktuellen Marktpreis des Produktes (100 %) gesetzt. Abbildung 36 ist für alle betrachteten Szenarien eine Dominanz der variablen Kosten zu entnehmen. Allerdings zeichnen sich die kontinuierlich geführten Reaktionen in der mikroreaktionstechnischen Anlage im Vergleich zu den konventionellen Synthesen durch höhere Gesamtkosten aus. Häufig sind etablierte konventionelle Verfahren durch eine starke Ausnutzung von Synergieeffekten gekennzeichnet (z. B. Wärmerückführung/Nutzung von Abwärme). Für neue Technologien müssen jedoch solche Einsparpotenziale zunächst identifiziert und technisch umgesetzt werden, so dass bei einer linearen Extrapolation der kontinuierlichen Synthese im Labormaßstab mögliche Synergieeffekte vorerst nicht berücksichtigt werden konnten. Dennoch sind die Gesamtkosten der kontinuierlichen Reaktionen im Mikroreaktor deutlich niedriger als der aktuelle Marktpreis von Phenylbenzoat, so dass bereits zum jetzigen Zeitpunkt eine Kostendeckung wahrscheinlich erscheint.

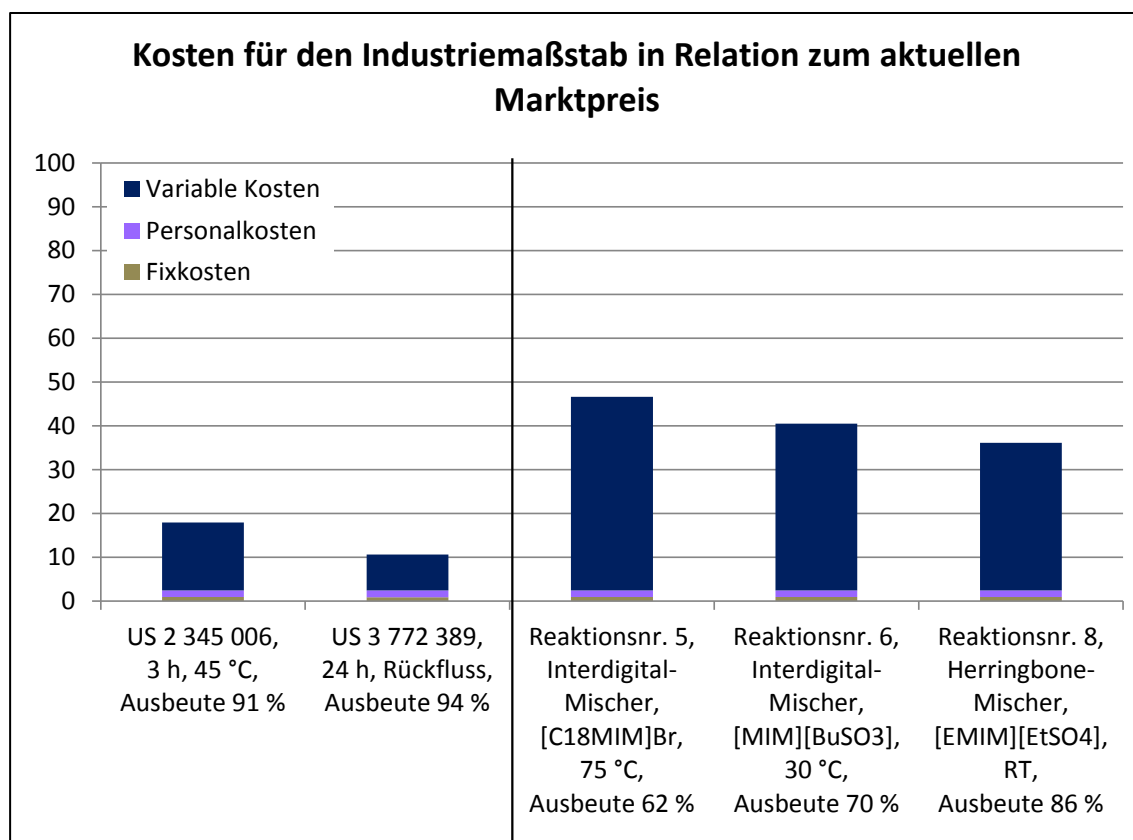


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat im Industriemaßstab inklusive Aufarbeitung für die diskontinuierliche sowie für die kontinuierliche Reaktionsführung bezogen auf den aktuellen Marktpreis (Marktpreis = 100 %)

Bei Abschätzung der Herstellkosten der kontinuierlich geführten Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] in den industriellen Produktionsmaßstab nimmt im Gegensatz zum Labormaßstab der prozentuale Einfluss der Fixkosten dieser Synthesvariante stark ab (Abbildung 37). Auch die Personalkosten treten bei einer Maßstabsvergrößerung infolge der automatisierten Überwachung deutlich in den Hintergrund. Jedoch tragen die Energie- und Materialkosten maßgeblich zu den Gesamtkosten bei. Aus ökonomischer (wie auch aus ökologischer) Sicht ist eine signifikante Reduktion des Energiebedarfs für die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber der konventionellen Synthese notwendig.

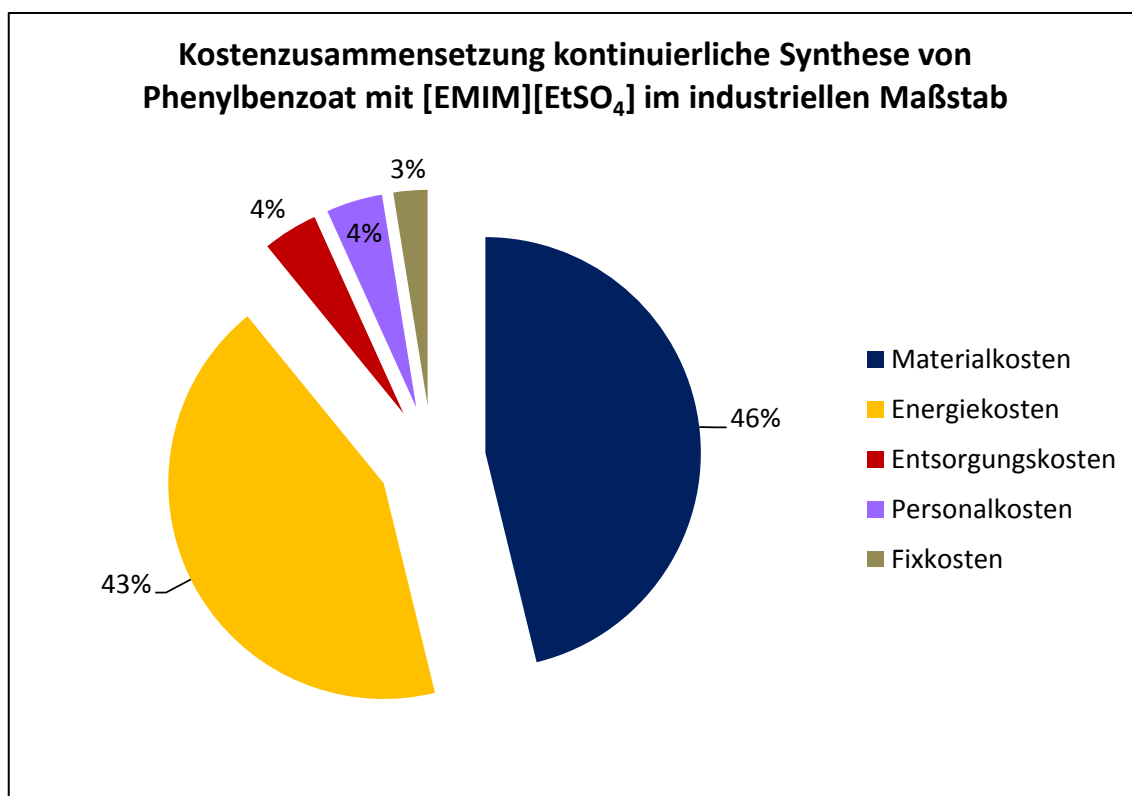


Abbildung 37: Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase (Industriemaßstab)

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der Kostenabschätzung wurden zunächst die Kosten der kontinuierlichen Synthese mit den Gesamtkosten der diskontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab gegenübergestellt. Dabei erwies sich die kontinuierliche Reaktionsführung unter Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren ([C₁₈MIM]Br, [MIM][BuSO₃]) bzw. als eigenständige Phase ([EMIM][EtSO₄]) als ökonomisch günstiger. Dieser Befund basiert maßgeblich auf einer signifikanten Reduktion des Personalbedarfs zur Synthesevorbereitung, Überwachung und schließlich auch zur Aufarbeitung durch die automatisierte Betriebsweise der mikroreaktionstechnischen Anlage.

Allerdings weisen die konventionellen Prozesse zur Herstellung von Phenylbenzoat im industriellen Maßstab deutlich geringere Gesamtkosten auf als die kontinuierlich geführten Reaktionen. Dies ist vorrangig auf den derzeit noch hohen Energiebedarf für die Reaktorperipherie zurückzuführen. Der Beitrag des Energiebedarfs sollte jedoch u. a. durch eine bessere Kapazitätsauslastung bei höheren Produktionsmengen deutlich gesenkt werden können. Eine Kostendeckung der Reaktion in einer industriellen mikroreaktionstechnischen Anwendung scheint aber bereits zum jetzigen Zeitpunkt gegeben zu sein. Wichtig ist für eine Herstellung von Phenylbenzoat in einer kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor-Anlage weiterhin die Aufrechterhaltung bzw. weitere Erhöhung der im Labormaßstab erzielten Reaktionsausbeuten, da diese

ebenfalls zu einer Reduktion der variablen Kosten führen (effizientere Ressourcennutzung und somit Senkung von Material-, Energie- und Entsorgungskosten).

Für die in Abschnitt 6.2 aufgeworfenen Fragestellungen wurden schließlich folgende Resultate festgehalten:

- 1) Im Labormaßstab ist die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im Mikroreaktor ökonomisch vorteilhafter als die diskontinuierliche Reaktion.
- 2) Die Gesamtkosten im Labormaßstab innerhalb der betrachteten diskontinuierlichen Synthesen werden vorrangig durch die Personalkosten sowie die Gesamtkosten der kontinuierlichen Reaktionen durch die Fixkosten dominiert.
- 3) Bei industriellen Produktionsmengen ist der Anteil von Fix- und Personalkosten an den Gesamtkosten deutlich reduziert, so dass die Gesamtkosten maßgeblich durch die variablen Kosten beeinflusst werden. Im Rahmen der diskontinuierlichen Prozesse überwiegen die Kosten der verwendeten Substanzen, während die kontinuierlichen Verfahren in mikroreaktionstechnischen Anlagen derzeit neben Materialkosten auch hohe Beiträge der Energiebereitstellungskosten aufweisen.
- 4) Für eine ökonomische Konkurrenzfähigkeit der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat in einer industriellen mikroreaktionstechnischen Anlage sollte der Energiebedarf gesenkt und die im Labormaßstab erzielte Ausbeute beibehalten oder erhöht werden. Allerdings scheint eine Kostendeckung bereits zum jetzigen Zeitpunkt gegeben zu sein.

Auf die Berechnung von Rentabilitätskennzahlen, wie z. B. Rendite, Amortisationszeit, *Break-Even-Point* bzw. auf *Cash-Flow*-Analysen wird an dieser Stelle verzichtet, da die Abschätzung der Gesamtkosten sowohl für die konventionelle Synthese anhand der Patentschriften als auch für die kontinuierliche Reaktion auf einer Vielzahl von Annahmen beruht. Die daraus resultierenden Unsicherheiten würden zu keinen belastbaren Ergebnissen für die Ableitung von Rentabilitätskennzahlen führen.

6.5 Gegenüberstellung ausgewählter Ergebnisse der ökologischen Bewertung und der Kostenbewertung

Bereits in Abschnitt 2.2.6 wurden verschiedene Methoden vorgestellt, um die Ergebnisse ökologischer und ökonomischer Bewertungsansätze miteinander zu verknüpfen und so die Entscheidungsfindung zu erleichtern. Im Rahmen dieses Fallbeispiels wurde auf die Methode des „Relativen Lebenszyklus-Portfolios“ nach Rebitzer^[122] zurückgegriffen (Abbildung 38), um einige ausgewählte Szenarien grafisch bezüglich ihres Umweltbelastungspotenzials sowie ihrer Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat (inklusive Aufarbeitung/Produktisolierung) miteinander zu vergleichen. Als Vertreter der Umweltwirkpotenziale wurde das Treibhauspotenzial gewählt, da sich darin bereits die Trends in der Abstufung der Umweltbelastungen umfänglich widerspiegeln.

Dieser Abbildung kann entnommen werden, dass es keine eindeutig zu bevorzugende Verfahrensalternative gibt, die sowohl die ökologisch vorteilhafteste als auch kostengünstigste Reaktionsvariante darstellt. Die diskontinuierlichen Reaktionen sind zwar ökologisch etwas günstiger als die kontinuierlich geführten Prozesse. Allerdings weisen die diskontinuierlichen Reaktionen infolge des hohen Bedarfs an personeller Betreuung signifikant höhere Herstellkosten je kg Phenylbenzoat auf. Der beste Kompromiss aus ökologischer und ökonomischer Bewertung scheint daher zum aktuellen Kenntnisstand in der kontinuierlichen Reaktion im *Herringbone*-Mischer unter Einsatz von [EMIM][EtSO₄] bei einer effizienten kontinuierlichen Rückführung der ionischen Flüssigkeit zu liegen.

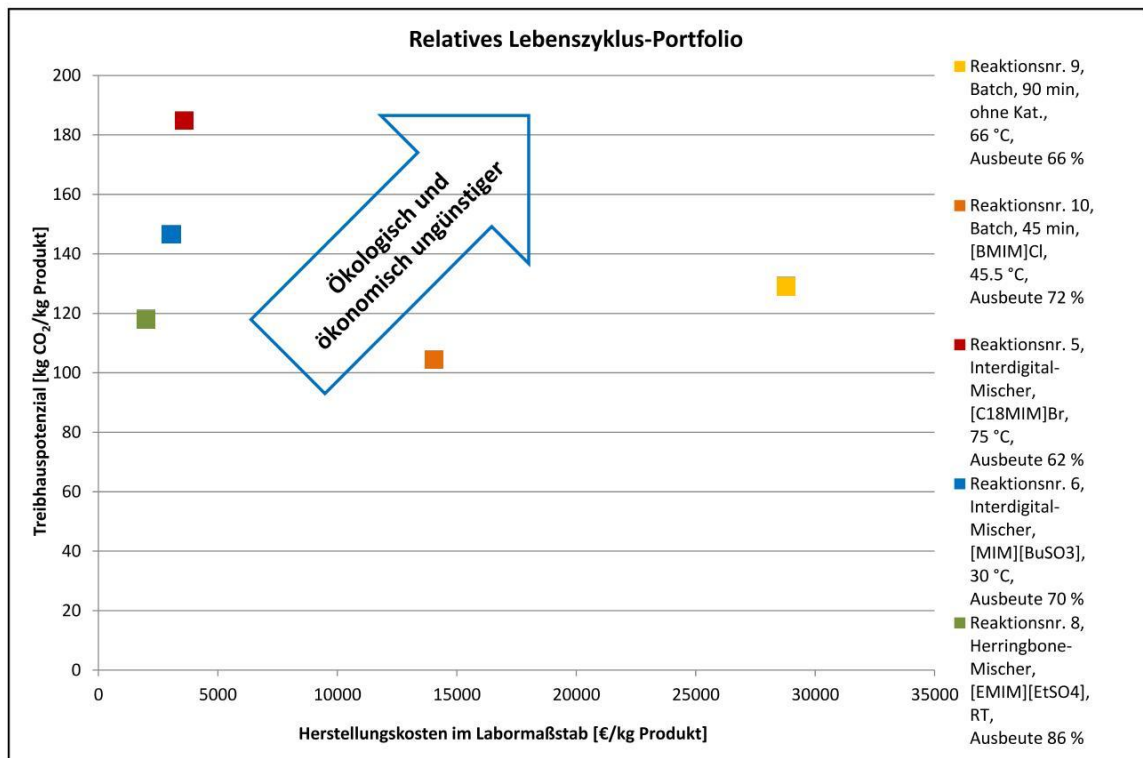


Abbildung 38: Relatives Lebenszyklusportfolio nach Rebitzer^[122] für die Herstellung von 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab

7 Schlussfolgerungen bezüglich der vereinfachten Ökobilanzierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine Methode der vereinfachten Ökobilanzierung vorgestellt, die forschungsbegleitend in drei verschiedenen Fallbeispielen aus der Mikroverfahrenstechnik eingesetzt wurde. Darüber hinaus wurde in einem Fallbeispiel zusätzlich eine Bewertung möglicher Herstellkosten, die mit dem entwickelten Prozess verbunden sind, durchgeführt, um eine ökonomische Konkurrenzfähigkeit zu bestehenden Herstellverfahren abschätzen zu können. Neben der fortwährenden Anpassung der zu Grunde liegenden Prozessmodelle an den jeweiligen Kenntnisstand wurde auch die Methodik der forschungsbegleitenden ökologischen und ökonomischen Bewertung immer wieder ausgebaut und verfeinert.

Neben der Ableitung direkter Handlungsempfehlungen für die Prozessentwicklung wurde durch die forschungsbegleitende Ökobilanzierung bei den experimentell arbeitenden Kooperationspartnern ebenfalls ein Bewusstsein für den Einbezug ökologischer Aspekte in die Verfahrensentwicklung initiiert. Auf diese Weise können Schlüsselfaktoren für ein nachhaltiges ökologisches Prozessdesign auch in zukünftigen Prozessentwicklungen bereits zu Beginn in den Forschungsaktivitäten Berücksichtigung finden.

Die untersuchten Prozesse befanden sich während der ökologischen Bewertung in verschiedenen Projektentwicklungsphasen (Abbildung 39) und könnten teilweise auch in industriellen Verfahren Anwendung finden. Hierfür ist ebenfalls die Begleitung der Übertragung in industrielle Verfahren durch eine ökologische Bewertung empfehlenswert, um die im Labormaßstab getroffenen Annahmen sowie die daraus resultierenden Umweltwirkpotenziale zu bestätigen und ggf. weitere Optimierungspotenziale abzuleiten.

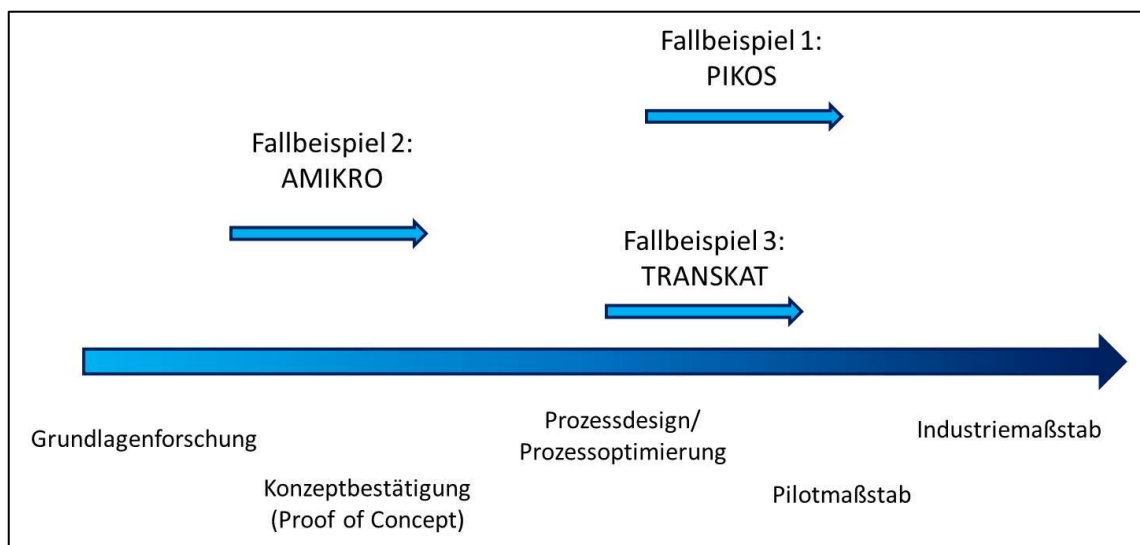


Abbildung 39: Zeitliche Einordnung der untersuchten Fallbeispiele in verschiedene Prozessentwicklungsphasen

7.1 Vorteile der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung

Mit Hilfe der vereinfachten Ökobilanzierung ist es gelungen, eine Vielzahl verschiedener Reaktionsalternativen zeitnah zur Bereitstellung der Daten durch die jeweiligen Projektpartner bezüglich ihrer Umweltbelastungspotenziale (ggf. auch bezüglich ihrer Kosten) zu bewerten und miteinander zu vergleichen. Auf diese Weise konnte oftmals eine zügige Rückmeldung an die ausführenden Projektpartner gegeben werden, welche der untersuchten Szenarien die geringsten Umweltbelastungspotenziale hervorrufen und somit favorisiert werden sollten. Weiterhin wurden Prozessbedingungen identifiziert, die sich als besonders kritisch in Bezug auf das Umweltbelastungspotenzial erwiesen, so dass entsprechende Optimierungsvorschläge zu einer Reduktion des Umweltbelastungspotenzials abgeleitet wurden.

Trotz des Rückgriffs auf eine umfassende Datenbasis, die durch die Ecoinvent®-Datenbank gewährleistet wurde, sowie der direkten Kommunikation mit den Projektpartnern sind Datenlücken und Bewertungsunsicherheiten charakteristisch für das Forschungs- und Entwicklungsstadium. In der vereinfachten ökologischen Bewertung müssen diese Herausforderungen daher explizit methodisch berücksichtigt werden, um ein zielgerichtetes „grünes“ Prozessdesign zu gewährleisten. Die forschungsbegleitende ökologische Bewertung gibt dann einen umfassenden Einblick in die Schlüsselfaktoren, die das Umweltbelastungspotenzial des untersuchten Prozesses maßgeblich beeinflussen.

Häufig werden in der Prozessentwicklung diejenigen Reaktionsparameter weiter untersucht und favorisiert, die eine möglichst hohe Produktausbeute zur Folge haben. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die Reaktionsausbeute zwar ein wichtiger Faktor für das Umweltbelastungspotenzial einer Reaktion ist, die Umweltwirkungen dennoch oftmals durch weitere Reaktionsbedingungen bestimmt werden.

Im Fallbeispiel 2 wurde gezeigt, dass insbesondere bei geringen Ausbeute-Unterschieden die Art und Menge der in die Reaktionslösung eingetragenen Energie über die ökologische Vorteilhaftigkeit einer Reaktionsalternative gegenüber weiteren Reaktionsbedingungen entscheiden kann. So wies die kontinuierlich geführte Reaktion im PTFE-Schlauch unter Einwirkung von Ultraschallenergie mit einer Amplitude von 100 % trotz einer höheren Ausbeute ein höheres Umweltbelastungspotenzial auf als bei Einstrahlung von Ultraschallenergie mit einer Amplitude von 50 %. Die diskontinuierliche Reaktion wies trotz geringerer Ausbeute ebenfalls einen niedrigeren Beitrag zum Umweltbelastungspotenzial auf als die kontinuierliche Reaktion im PTFE-Schlauch mit Ultraschall-Eintrag. Auch im Fallbeispiel 3 wurde gezeigt, dass aus dem für kontinuierliche Reaktionen höheren Energiebedarf gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion im Labormaßstab höhere Umweltbelastungspotenziale resultieren können, obwohl ähnliche oder höhere Produktausbeuten erzielt wurden.

Für das Umweltwirkpotenzial ist weiterhin entscheidend, welche Hilfsstoffe bzw. Reaktionsmedien in der jeweiligen Reaktion eingesetzt werden und welche Umweltbelastungspotenziale aus ihren Vorketten resultieren. Daher wurden im Fallbeispiel 1 für die wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen trotz geringerer Produktausbeuten von 30 bis 40 % signifikant niedrigere Umweltbelastungspotenziale gefunden als aus den Kolbe-Schmitt-Reaktionen in ionischer Flüssigkeit resultierten. Die Menge der eingesetzten Zusatz- und Hilfsstoffe wie Katalysatoren oder Reaktionsmedien ist ebenfalls wichtig für die Abschätzung des resultierenden Umweltbelastungspotenzials. Im Fallbeispiel 1 wurde gezeigt, dass im Rahmen der diskontinuierlichen Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] das gewählte Stoffmengenverhältnis von Substrat zu Reaktivmedium (Resorcinol/[EMIM][HCO₃]) einen signifikant größeren Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der untersuchten Reaktionen hat als die erzielte Produktausbeute.

Basierend auf den Untersuchungen zum Fallbeispiel 3 konnte demonstriert werden, dass der Zusatz ionischer Flüssigkeiten in katalytischen Mengen (als Phasentransfer-Katalysatoren) einen positiven Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial des Gesamtprozesses infolge höherer Reaktionsausbeuten haben kann. Bei Ersatz der wässrigen Phase der untersuchten Phasentransfer-Katalyse durch eine ionische Flüssigkeit wurden weitere Steigerungen der Reaktionsausbeute um 9 bis 16 % realisiert. Für die Reaktionen, in denen [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase eingesetzt wurde, wurden jedoch andererseits auch höhere Umweltbelastungspotenziale erhalten, die durch die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit hervorgerufen wurden.

Durch die Etablierung effizienter Rückführungsverfahren für reaktive Medien in Verbindung mit der Produktisolierung könnten die Umweltbelastungspotenziale, die aus der Bereitstellung der reaktiven Medien resultieren, reduziert werden. Im Zusammenhang mit ihren katalytischen bzw. sonstigen reaktionsfördernden Eigenschaften könnten daher die für die Prozessentwicklung der vorgestellten Fallbeispiele gewählten ionischen Flüssigkeiten ökologisch vorteilhafter sein als die Nutzung konventioneller organischer Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, oder der Einsatz von Wasser.

Diese Beispiele zeigen deutlich die essenzielle Bedeutung der Entwicklung einer effizienten Produktisolierung und Medienrückführung sowie deren Einbezug in die ökologische Bewertung.

Insbesondere im Fallbeispiel 1 wurden die Aussagen der ökologischen Bewertung durch den Einbezug der Produktisolierung und (hypothetischen) Rückführung der implementierten ionischen Flüssigkeiten umgekehrt, so dass schließlich der Einbezug ionischer Flüssigkeiten ökologisch günstiger erschien als die Durchführung der Reaktion in wässrigen Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen.

7.2 Herausforderungen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung

Trotz der Vorteile, die die forschungsbegleitende ökologische Bewertung für die zielgerichtete Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse durch die Beurteilung verschiedener Reaktionsbedingungen bietet, können nicht alle Aspekte, die für die Verfahrensentwicklung von Bedeutung sind, adäquat berücksichtigt werden. So ist es nicht möglich, die Reaktionsdauer einer chemischen Reaktion bzw. die Verweilzeit bei kontinuierlichen Prozessen in die ökologische Bewertung direkt einzubeziehen. Die Methode der ökologischen Bewertung beruht auf der Berechnung statischer Massenbilanzen, bei denen der Zeitpunkt bzw. der Zeitraum der Entstehung von Umweltbelastungspotenzialen, die durch einen Prozess hervorgerufen werden, nicht berücksichtigt wird. Lediglich ein indirekter Zeitbezug im Rahmen energetischer Betrachtungen ist möglich. Es war daher nicht möglich, in den untersuchten Fallbeispielen trotz deutlich kürzerer Synthesezeiten die ökologische Vorteilhaftigkeit der kontinuierlichen Reaktionsführung in mikrostrukturierten Prozesseinheiten gegenüber konventionellen diskontinuierlichen Verfahren nachzuweisen, da häufig keine signifikanten Ausbeutesteigerungen gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion realisiert wurden. Die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik liegen für die vorgestellten Prozesse vorrangig in der prozesstechnischen Handhabung chemischer Reaktionen.

Weiterhin bleibt die Problematik der Datenlücken bestehen. In der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methode der vereinfachten ökologischen Bewertung wurden einige Möglichkeiten zum Umgang mit Datenlücken vorgeschlagen, z. B. die Verwendung generischer Daten oder die Durchführung von Patent- bzw. Literaturrecherchen. Jedoch erfüllen diese Maßnahmen die notwendigen Anforderungen an die Datenqualität der zu Grunde liegenden Informationen oftmals nicht in ausreichendem Maße. Sollen z. B. Optimierungspotenziale durch den Vergleich des untersuchten Prozesses im Labormaßstab mit dem konventionellen Prozess im industriellen Maßstab abgeleitet werden, ist die Gegenüberstellung mit detaillierten Verfahrensdaten des konventionellen Verfahrens im Industriemaßstab essenziell für die Ableitung belastbarer Aussagen. Diese stehen jedoch oftmals nicht im erforderlichen Umfang zur Verfügung, so dass der mit Hilfe von Literaturdaten bewertete konventionelle Prozess häufig nur als Anhaltspunkt für die Umweltbelastungspotenziale dienen kann, die aus der industriellen Anwendung resultieren.

Die Einschätzung der Datenbasis sowie der daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen ist daher von wesentlicher Bedeutung für die Glaubwürdigkeit einer ökologischen Bewertung. Mit Hilfe der Pedigree-Matrix, deren Bewertungskriterien im Rahmen dieser Arbeit in Abschnitt 4.4 definiert wurden, ist eine semiquantitative Bewertung der Datenqualität möglich. Auf diese Weise können Schwachstellen in der Datenbasis identifiziert und gezielt bewältigt werden. Eine ausführliche Bewertung der jeweiligen Datenqualität der einzelnen Fallbeispiele ist Abschnitt 10 zu entnehmen, während die

Ergebnisse der Qualitätseinschätzung an die Vorstellung der jeweiligen Fallbeispiele in Abschnitt 5 angeschlossen wurde.

Aus der unterschiedlichen Anzahl der zu Grunde liegenden Daten resultiert jedoch eine eingeschränkte Vergleichbarkeit der Datenqualitäten zwischen den drei Fallbeispielen. Trotz der Definition objektiver Bewertungskriterien und Untersuchungsbereiche ist die Pedigree-Matrix ein Instrument zur subjektiven Einschätzung der Qualität der Informationen, die als Grundlage für die jeweilige ökologische bzw. ökonomische Bewertung dienen.

7.3 Kriterien für eine ökologisch günstige Reaktionsführung

Aus den Ergebnissen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung kann schließlich geschlussfolgert werden, dass die Ausbeute an Zielprodukt ein wichtiger Parameter zur Reduktion des Umweltbelastungspotenzials eines Prozesses ist. Eine hohe Produktausbeute ist mit einer effizienten Nutzung der eingesetzten Substanzen sowie mit einem geringen Abfallaufkommen verbunden. Dieser Sachverhalt wird bereits durch die einfachen Reaktionskennzahlen Atomökonomie^[29] und E-Faktor^[30] widergespiegelt. Dennoch ist die Reaktionsausbeute nicht allein ausschlaggebend für das Umweltbelastungspotenzial eines Prozesses. Es sollten weiterhin die Vorketten von Reaktanden, inklusive Katalysatoren und Lösungsmittel, die daraus resultierenden Umweltbelastungspotenziale sowie deren Stoffmengenverhältnis zum eingesetzten Substrat beachtet werden.

Auch der Energieverbrauch während der Reaktion ist ein wesentlicher Einflussfaktor für das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion. Bei der Bewertung des Energiebedarfs sollte auf eine gute Kapazitätsauslastung der verwendeten Geräte geachtet werden, um eine effiziente Energienutzung zu gewährleisten. Dabei sollten alternative Energieeintragspfade, z. B. Ultraschall-Eintrag oder Mikrowellenstrahlung, nur eingesetzt werden, wenn hierdurch signifikant höhere Reaktionsausbeuten als bei der Nutzung konventioneller Möglichkeiten des Energieeintrags erzielt werden können. Allerdings sollte dabei auch die mögliche Übertragung des entwickelten Prozesses in den Industriemaßstab berücksichtigt werden. Häufig ist die Applikation alternativer Energien mit einem erhöhten apparativen Aufwand verbunden.

Weiterhin sollten reaktive Medien, wie z. B. ionische Flüssigkeiten, nur in die Reaktion implementiert werden, wenn hierdurch ebenfalls signifikant höhere Reaktionsausbeuten erzielt werden können. Bereits die Vorketten dieser Reaktivmedien bergen oftmals ein erhöhtes Umweltbelastungspotenzial (Toxizität, Material- und Energiebedarf zur Bereitstellung) gegenüber konventionellen Lösungsmitteln. In diesem Zusammenhang sollte ebenfalls auf einen sparsamen Einsatz dieser Medien geachtet werden.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt für eine ökologisch günstige Reaktionsführung ist die Berücksichtigung nachgelagerter Prozessschritte wie der Produktisolierung oder der

Medienrückführung. Diese Verfahrensschritte sind für eine Adaption des entwickelten Prozesses in industrielle Anwendungen zwingend erforderlich. Daher sollten die Entwicklung und Optimierung von Aufarbeitungsprozeduren bereits in die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab spätestens nach der Etablierung eines geeigneten Reaktionsprotokolls einbezogen werden. Durch die Berücksichtigung der Produktisolierung und Medienrückführung in der ökologischen Bewertung werden Problemverschiebungen in nachgelagerte Prozessschritte vermieden. Andererseits ist somit auch eine zielgerichtete Entwicklung ökologisch günstiger Aufarbeitungsprozeduren möglich.

Auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind die Einflussfaktoren des Umweltbelastungspotenzials eines chemischen Prozesses nochmals in Abbildung 40 zusammengefasst. Die Einteilung nach hoher bzw. geringer Beeinflussung wurde dabei anhand eigener Einschätzungen vorgenommen.

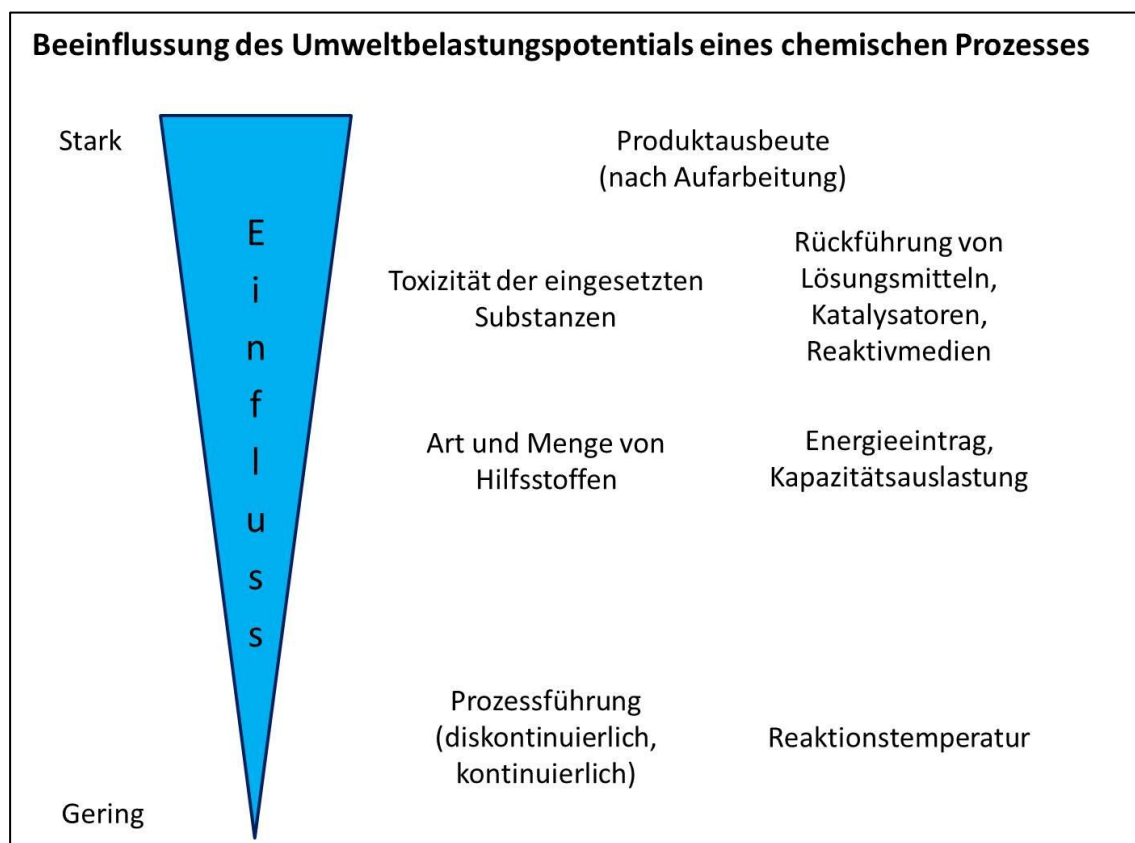


Abbildung 40: Faktoren zur Beeinflussung des Umweltbelastungspotenzials (subjektive Einschätzung)

Ein alleiniger Rückgriff auf einfache Reaktionskennzahlen, die an die Reaktionsausbeute gekoppelt sind, hätte zu einer Vernachlässigung der weiteren möglichen Einflussfaktoren, z. B. Energieverbrauch, Toxizitäten, Vorketten, geführt. Jedoch ermöglichte die Anwendung der vereinfachten Ökobilanzierung eine rasche und umfassende Bewertung dieser Aspekte. Diese Methode erwies sich somit als geeignetes Instrument zur Einschätzung von Umweltbelastungspotenzialen eines chemischen Verfahrens in frühen Prozessentwicklungsstadien.

***„Nur vergleichende Urteile
haben einen Wahrheitswert.
Denken heißt Vergleichen.“***
Walther Rathenau ^[196]

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die forschungsbegleitende vereinfachte ökologische Bewertung als Instrument vorgestellt, um zeitnah eine Entscheidungsunterstützung bei der Prozessentwicklung durch den Vergleich verschiedener Verfahrensalternativen zu bieten. Auf diese Weise war es möglich, zu einer zielgerichteten ökologisch nachhaltigen Entwicklung chemischer Verfahren beizutragen. Mit Hilfe der vereinfachten Ökobilanzierung wurden drei öffentlich geförderte Forschungsprojekte aus der Mikroverfahrenstechnik begleitet. Auf Basis dieser drei Fallbeispiele konnte die Vorgehensweise bei der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung methodisch vereinheitlicht werden.

So wurde zur Erfassung der experimentellen Daten, die als Grundlage für die ökologische Bewertung dienen, ein Fragebogen entwickelt. Damit war die Dokumentation der eingesetzten Substanzen, des Energieverbrauchs, der Reaktionsdauer, der Ausbeute sowie der Methode zur Produktisolierung und Lösungsmittelrückführung möglich. Aufbauend auf dem Fragebogen zur Erfassung der Sachbilanzdaten im Rahmen der ökologischen Bewertung wurde weiterhin ein Fragebogen erstellt, der als Grundlage für die Kostenbewertung diente. Diese Methode der Datenerfassung hat sich bewährt und wird weiterhin in Folgeprojekten zur Datenerhebung eingesetzt.

Zur Überwindung von Datenlücken, die in frühen Forschungs- und Entwicklungsstadien inhärent sind, wurde auf generische oder Literaturdaten sowie auf die Expertise der jeweiligen Projektpartner zurückgegriffen. Sofern diese Informationen nicht ausreichten für eine adäquate Bilanzierung, wurden zusätzlich Massen- und Energiebilanzen erstellt. Konnten zur Bewertung des Energieverbrauchs einer Reaktion zum Aufheizen der Reaktionsmischung nicht auf Energieverbrauchsmessungen zurückgegriffen werden, wurde der Energiebedarf auf Basis thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt. Sofern eine thermodynamische Abschätzung nicht möglich war, wurde in einem konservativen Ansatz die maximale Leistungsaufnahme auf die maximale Kapazitätsauslastung des verwendeten Gerätes bezogen. Darüber hinaus wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um den Einfluss unsicherer Daten auf das Umweltbelastungspotenzial des untersuchten Prozesses einschätzen zu können.

8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 1 (PIKOS)

Im ersten Fallbeispiel wurde die Kolbe-Schmitt-Reaktion von Resorcinol mit Hydrogencarbonatanion-haltigen Lösungen untersucht. Dabei lag der Fokus der experimentellen Arbeiten einerseits auf der Identifizierung geeigneter Reaktivmedien sowie auf der Prozessintensivierung durch Einstrahlung von Mikrowellen-Energie. Neben diesen

Untersuchungen in diskontinuierlicher Verfahrensweise wurden weiterhin kontinuierliche Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung durchgeführt, bei denen die Anwendung hoher Temperaturen und Drücke sowie die Variation der Flussraten im Mittelpunkt standen.

Bei den diskontinuierlichen Reaktionen wurde zunächst die Eignung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] als Reaktivmedium in Kombination mit der Einstrahlung von Mikrowellen-Energie untersucht. Hierbei wurden sowohl die Reaktionstemperaturen als auch die Reaktionsdauern variiert. Mit Hilfe der ökologischen Bewertung konnte nachgewiesen werden, dass die Reaktionstemperaturen ab einer Mindesttemperatur von 120 °C kaum einen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion haben, da sich die erzielten Reaktionsausbeuten nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Weiterhin wurde das Stoffmengenverhältnis der eingesetzten ionischen Flüssigkeit in Bezug auf das Substrat Resorcinol variiert. Es war möglich zu zeigen, dass ein geringeres Stoffmengenverhältnis von 1,8 : 1 trotz einer um 10 % geringeren Produktausbeute zu signifikant niedrigeren Umweltbelastungspotenzialen im Vergleich zu einem Stoffmengenverhältnis von 5,8 : 1 führt.

Im weiteren Verlauf wurden die Amin-CO₂-Addukte DIMCARB und Ethanolcarb als Reaktivmedien implementiert. Die Versuche hierzu wurden in einem Miniautoklaven bei 160 °C durchgeführt. Für diese beiden Medien wurde eine Abnahme der Selektivität für das Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure mit zunehmender Reaktionsdauer beobachtet, so dass die höchsten Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure von 14 bis 16 % nach ca. 30 bis 45 min erhalten wurden. Obwohl DIMCARB einen geringeren Beitrag zum Umweltwirkpotenzial im Vergleich zu [EMIM][HCO₃] liefert, ist das Umweltbelastungspotenzial der Kolbe-Schmitt-Reaktion in Anbetracht der geringen Ausbeuten signifikant höher. Ethanolcarb weist jedoch deutlich höhere Beiträge zum Humantoxizitätspotenzial auf und sollte daher nur dann als Reaktivmedium eingesetzt werden, wenn die Waschlösungen der Ammoniak-Synthese hierfür Anwendung finden und das Monoethanolamin nach der Kolbe-Schmitt-Reaktion wieder in die Gas-Waschanlagen zurückgeführt werden kann.

Für das Dimethylamin-CO₂-Addukt DIMCARB wurden weiterhin bereits erste Untersuchungen zur Rückführung dieses Medium durchgeführt. Das Addukt zersetzt sich bei 61 °C in seine gasförmigen Bestandteile, die in einem gekühlten Vorlagegefäß wieder zu DIMCARB kondensiert werden können. Weitere Untersuchungen zum Umweltbelastungspotenzial, das durch die Produktisolierung und Medienrückführung hervorgerufen wird, beruhen jedoch auf Annahmen auf Basis der Expertise der Projektpartner.

Die kontinuierlichen Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung wurden zunächst in einem Kapillar-Mikroreaktor durchgeführt, der mit Hilfe eines konventio-

nellen Ölbad es beheizt wurde. Bei diesen Reaktionen wurde der Einfluss verschiedener Reaktionstemperaturen und Drücke auf das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion sowie der Nutzen eines zusätzlichen Einsatzes von superkritischem Kohlendioxid untersucht. Weiterhin wurden die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] sowie [BMIM][HCO₃] als Reaktivmedien in die Reaktionslösung implementiert. Die Kolbe-Schmitt-Reaktionen in wässriger Lösung wurden schließlich in einen im Rahmen des Forschungsprojektes entwickelten elektrisch beheizbaren Mikroreaktor überführt, bei dem Wärmeverluste durch Isolation minimiert und höhere Flussraten realisiert werden können.

Innerhalb der Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung zeigte sich, dass die erzielte Reaktionsausbeute einen signifikanten Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial ausübt. Im Kapillarmikroreaktor waren die Differenzen der Ausbeuten bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken sowie bei zusätzlichem Einsatz von superkritischem Kohlendioxid nur sehr gering, so dass auch bei den Umweltbelastungspotenzialen kaum Unterschiede zu finden waren. Allerdings wiesen die Reaktionen unter Verwendung der ionischen Flüssigkeiten deutlich höhere Umweltbelastungspotenziale auf, die aus der Bereitstellung der Reaktivmedien resultierten.

Die Abhängigkeit des Umweltbelastungspotenzials von der erzielten Reaktionsausbeute spiegelte sich auch bei den Reaktionen im elektrisch beheizten Mikroreaktor wider. Bei hohen Durchflüssen wurden häufig niedrigere Reaktionsausbeuten und somit höhere Umweltbelastungspotenziale erhalten als bei niedrigen Flussraten. Dieser Effekt nahm jedoch bei höheren Temperaturen ab.

Für die wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen lagen bereits experimentelle Untersuchungen zur Produktisolierung durch Ausfällen in verdünnter Salzsäure vor. Hingegen erfolgte für die Produktisolierung aus den ionischen Flüssigkeiten wiederum ein Rückgriff auf die Expertise der Projektpartner. Bei der ökologischen Bewertung zeigte sich schließlich, dass bei den Kolbe-Schmitt-Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung aus dem Substanzverlust beim Ausfällen des Rohproduktes höhere Umweltbelastungspotenziale resultierten als bei einer Produktisolierung aus ionischen Flüssigkeiten und deren effizienter Rückführung in die Reaktion.

Bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktionen konnte festgestellt werden, dass konventionelle Methoden des Energieeintrags (Ölbad, elektrische Beheizung) ökologisch vorteilhafter gegenüber der Applikation von Mikrowellenstrahlung waren. Sofern jedoch durch die Einstrahlung von Mikrowellen-Energie die Reaktionszeiten unter Beibehalt der Reaktionsausbeute signifikant verkürzt werden können, könnte die Applikation von Mikrowellenstrahlung ökologisch vorteilhafter sein als konventionelle Heizmethoden. Allerdings ist bei einer Überführung in den Industriemaßstab der erhöhte apparative Aufwand bei Verwen-

dung von Mikrowellenstrahlung gegenüber konventionellen Energieeintragspfaden abzuwägen.

8.2 Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 2 (AMIKRO)

In Fallbeispiel 2 wurde die Hydrolyse von *p*-Nitrophenylacetat in einem zweiphasigen Reaktionssystem bei Raumtemperatur untersucht. Die Durchführung der kontinuierlichen Reaktionen erfolgte sowohl in Glas-Mikroreaktoren sowie in handelsüblichen PTFE-Schläuchen. Zur Erhöhung der Phasengrenzfläche wurde die Reaktionslösung mit Ultraschall bestrahlt.

Auch in diesem Fallbeispiel bestätigte sich der hohe Einfluss der erzielten Reaktionsausbeute auf das aus der Reaktion resultierende Umweltbelastungspotenzial. Vor dem Hintergrund der signifikant höheren Reaktionsausbeuten, die durch die Einstrahlung von Ultraschallenergie erzielt werden konnten, wurden für diese Reaktionen trotz des höheren Energiebedarfs deutlich geringere Umweltbelastungspotenziale erhalten als für Reaktionen ohne Ultraschall-Eintrag. Weiterhin erwies sich die Durchführung der Reaktion im PTFE-Schlauch als ökologisch vorteilhafter gegenüber der Verwendung von Glas-Mikroreaktoren. Für eine effiziente Einstrahlung von Ultraschallenergie ist ein Kanalinnendurchmesser des Schlauchs von 2400 µm am besten geeignet.

Die ökologische Bewertung der Produktisolierung und Lösungsmittelrückführung konnte für diese Reaktionen nur auf Basis von Annahmen erfolgen. Dabei zeigte sich, dass durch die Produktisolierung eine Erhöhung des Umweltbelastungspotenzials verursacht wurde. Diese Erhöhung resultierte maßgeblich aus der Energie, die zum Einengen der wässrigen Phase für eine Ausfällung des Rohproduktes benötigt wurde.

8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

Die Synthese von Phenylbenzoat aus Phenol und Benzoylchlorid in Fallbeispiel 3 ist ebenso wie die Referenzreaktion in Fallbeispiel 2 ein zweiphasiger Prozess, bei dem die Phasengrenzfläche einen signifikanten Einfluss auf die Produktausbeute und das aus der Reaktion resultierende Umweltbelastungspotenzial ausübt. Der Transport der Reaktanden aus der wässrigen Phase in die Phasengrenzfläche kann durch geeignete Katalysatoren unterstützt werden, so dass in den Untersuchungen zur diskontinuierlichen Reaktionsführung zunächst die Eignung verschiedener ionischer Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren untersucht wurde. Weiterhin ist die Größe der Phasengrenzfläche, in der die Reaktion stattfindet, von essenzieller Bedeutung für das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion. Daher wurden in den kontinuierlichen Reaktionen verschiedene Mikromischer eingesetzt, um deren Vorteilhaftigkeit für den untersuchten Prozess zu beurteilen. Ebenso wurden die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt.

In der diskontinuierlichen Verfahrensweise konnten die phasentransfer-katalytischen Eigenschaften durch eine maßgebliche Verkürzung der Reaktionsdauern bei ähnlich hohen Reaktionsausbeuten gegenüber der nicht-katalysierten Reaktion gezeigt

werden. Bei der Übertragung der Reaktion in die kontinuierlich arbeitende Mikroreaktoranlage wurden jedoch durch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in katalytischen Mengen signifikante Steigerungen der Reaktionsausbeuten und damit eine deutliche Reduktion des Umweltbelastungspotenzials gegenüber den nicht-katalysierten Reaktionen erzielt. Weiterhin zeigte sich ein bedeutender Einfluss der mikrostrukturierten Misch-Einheit. So wurde bereits bei der nicht-katalysierten Reaktion eine Reduktion des Umweltbelastungspotenzials um ca. 60 % durch den Ersatz des Interdigital-Mischers durch einen *Herringbone*-Mischer erzielt. Bei den katalysierten Reaktionen erwies sich jedoch der Interdigital-Mischer als optimale Mischstruktur. Für jede Reaktion wurde weiterhin in Abhängigkeit vom verwendeten Phasentransfer-Katalysator eine optimale Reaktionstemperatur bestimmt, bei der die Reaktionsausbeute jeweils am höchsten war.

Die ökologische Bewertung der Produktisolierung erfolgte im Rahmen der Reaktionen unter Verwendung katalytischer Mengen ionischer Flüssigkeiten nur auf Basis von Annahmen sowie der Expertise der Projektpartner. Allerdings erwies sich die zu Grunde gelegte Aufarbeitungsprozedur als sehr zeit- und energieintensiv, so dass aus der Aufarbeitung und Produktisolierung eine Erhöhung des Umweltbelastungspotenzials resultierte.

Im Verlauf des Projektes wurde daher der Ersatz der wässrigen Phase durch eine ionische Flüssigkeit angestrebt. Auf diese Weise sollte weiterhin eine kontinuierliche Phasentrennung und automatisierte Rückführung der ionischen Flüssigkeit realisiert werden. Die mikroreaktionstechnische Anlage wurde daher entsprechend um ein Phasentrenn-Modul sowie einen Viskositätssensor zur Reinheitsprüfung der ionischen Flüssigkeit erweitert.

Durch die ökologische Bewertung zeigte sich, dass die Synthesen unter Zugabe von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase ein höheres Umweltbelastungspotenzial aufwiesen als die Reaktionen unter Verwendung katalytischer Mengen ionischer Flüssigkeit, sofern keine Rückführung der ionischen Flüssigkeit erfolgt. Weiterhin wurde gezeigt, dass dem zweiphasigen System [EMIM][EtSO₄]/Toluol, ebenso wie bei Wasser/Toluol, ohne zusätzlichen Phasentransfer-Katalysator die Verwendung des *Herringbone*-Mischers ökologisch vorteilhafter ist als die Nutzung des Interdigital-Mischers. Durch die Etablierung einer automatisierten Phasentrennung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit könnten die Umweltbelastungspotenziale dieser Reaktionen signifikant gesenkt werden, so dass die Verwendung von [EMIM][EtSO₄] die ökologisch günstigste Reaktionsführung darstellt.

Durch die Gegenüberstellung der kontinuierlichen Reaktionen mit den jeweils niedrigsten Umweltbelastungspotenzialen und der diskontinuierlichen Reaktionen im Labormaßstab konnten vergleichbare Umweltbelastungspotenziale gefunden werden. Der Energiebedarf der Reaktorperipherie hat dabei einen dominierenden Einfluss auf die Umweltwirkung der kontinuierlichen Reaktionen. Aus diesem Grund war zum

derzeitigen Entwicklungsstand jedoch keine ökologische Konkurrenzfähigkeit der im Labor entwickelten kontinuierlichen Reaktionen mit der konventionellen Synthese im Industriemaßstab gegeben, die anhand von zwei Patentschriften abgeschätzt wurde.

In diesem Fallbeispiel wurde zusätzlich zur ökologischen Bewertung eine forschungsbegleitende Kostenbewertung durchgeführt. Dabei wurden die für die ökologische Bewertung erhobenen Daten zur Reaktionsführung für die Abschätzung der variablen Kosten herangezogen und durch Angaben zu Fix- sowie Personalkosten durch die Projektpartner ergänzt. Bei der Untersuchung der Reaktionen im Labormaßstab zeigte sich, dass die Herstellkosten für 1 kg Phenylbenzoat in der diskontinuierlichen Reaktionsführung maßgeblich durch den Personalaufwand sowie die Herstellkosten in der kontinuierlichen Verfahrensweise durch die Fixkosten dominiert wurden. Allerdings wurden bei einer Extrapolation der Herstellkosten in den Industriemaßstab auf Basis der bisherigen Reaktionsprotokolle die Energie- und Materialkosten zum dominierenden Einflussfaktor. Bei einer Gegenüberstellung mit den Herstellkosten der industriellen Synthese auf Basis von Patentschriften zeigte sich wiederum die Dominanz des Energiebedarfs für die Peripherie der kontinuierlichen Reaktion entsprechend den Ergebnissen der ökologischen Bewertung.

8.4 Thesen der Arbeit

Durch die methodischen Arbeiten zur standardisierten Ökobilanzierung in frühen Prozessentwicklungsstadien konnten folgende Thesen abgeleitet werden:

1. Mit Hilfe der forschungsbegleitenden (vereinfachten) Ökobilanzierung ist die Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse möglich, da kritische Verfahrensparameter früh identifiziert und gezielt optimiert werden können.
2. Fragebögen sind geeignete Instrumente zur standardisierten Erfassung experimenteller Daten bei der Zusammenführung von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen.
3. Datenlücken und -unsicherheiten sind in frühen Prozessentwicklungsstadien inhärent und können auch bei abgeschlossener Verfahrensentwicklung nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Zur Überwindung von Datenlücken kann im Rahmen der ökologischen Bilanzierung auf generische Daten oder Literaturwerte sowie auf die Berechnung von Massen- und Energiebilanzen zurückgegriffen werden. Der Einfluss unsicherer Parameter auf das Umweltbelastungspotenzial eines Verfahrens sollte dann mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen beurteilt werden.
4. Mit Hilfe der angepassten Pedigree-Matrix ist eine semi-quantitative Beurteilung der zu Grunde liegenden Datenbasis möglich. Auf diese Weise werden Schwachstellen in der Datenqualität identifiziert und können durch geeignete Maßnahmen optimiert werden.

Aus den Ergebnissen der ökologischen Bewertung der untersuchten Fallbeispiele wurden weiterhin folgende Thesen formuliert:

5. Durch den Einsatz der Mikroverfahrenstechnik ist eine Intensivierung bestehender chemischer Prozesse möglich (Verkürzung von Reaktionszeiten, Erhöhung von Reaktionsausbeuten). Insbesondere das inhärent große Oberflächen-Volumen-Verhältnis sowie der verbesserte Wärme- und Massentransport begünstigen eine effiziente Reaktionsführung, hauptsächlich bei stark exothermen oder endothermen Reaktionen. Eine ökologische Vorteilhaftigkeit der Mikroverfahrenstechnik ergibt sich jedoch nur, wenn sie mit einer signifikanten Ausbeutesteigerung gegenüber der konventionellen Prozessführung verbunden ist.
6. Die erzielte Reaktionsausbeute ist ein wichtiger Parameter für die Abschätzung von Umweltbelastungspotenzialen. Allerdings rückt sie dann in den Hintergrund, wenn z. B. zum Erreichen der Ausbeute hohe Energiemengen oder erhebliche Aufarbeitungsprobleme durch alternative Lösungsmittel in das untersuchte System eingebracht werden. So wurde in der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese durch die Implementierung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] in Kombination mit der Einstrahlung von Mikrowellen-Energie zwar einerseits höhere Ausbeuten erzielt als in der kontinuierlich geführten Reaktion in wässriger KHCO₃-Lösung. Andererseits wurden durch diese Art der diskontinuierlichen Reaktionsführung auch deutlich höhere Umweltbelastungspotenziale hervorgerufen als bei der wässrigen Kolbe-Schmitt-Reaktion.
7. Reaktivlösungsmittel, z. B. [EMIM][HCO₃] in der Kolbe-Schmitt-Reaktion, sollten auf Grund ihrer oft energie- und materialintensiven Herstellung nur dann eingesetzt werden, wenn mit ihrer Hilfe deutlich höhere Ausbeuten an Zielprodukt erreicht und die Medien gut für einen erneuten Einsatz regeneriert werden können.
8. Eine Applikation alternativer Energieeintragsquellen wie Mikrowellen- oder Ultraschall-Einstrahlung ist häufig mit einem höheren Energieverbrauch verbunden. Ihr Einsatz ist daher aus ökologischer Sicht nur dann sinnvoll, wenn signifikant höhere Produktausbeuten und/oder maßgebliche Verkürzungen der Reaktionsdauern erzielt werden, so dass der erhöhte Energiebedarf durch kürzere Energieeintragszeiten kompensiert werden kann.
9. Die Kombination von Mikroreaktionstechnik mit dem Eintrag von Ultraschall-Energie scheint aus ökologischer Sicht nicht vorteilhaft zu sein, da bei der basischen Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat höhere Ausbeuten durch die Bestrahlung von PTFE-Schläuchen (Innendurchmesser 2400 µm) mit Ultraschall bzw. durch die konventionelle Reaktion im Rundkolben erzielt wurden.
10. Für umfassende ökologische Bewertungen chemischer Reaktionen sind neben den Vorketten auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie die

Produktisolierung einzubeziehen, da es anderenfalls leicht zu Problemverschiebungen kommen kann. Durch den Einbezug bzw. die Vernachlässigung der Aufarbeitung und Produktisolation ist eine Umkehr der erhaltenen Bewertungsergebnisse möglich. In der Kolbe-Schmitt-Synthese wurden ohne die Berücksichtigung der Produktisolation geringere Umweltbelastungspotenziale für die Reaktionen in wässriger KHCO_3 -Lösung als für die Reaktionen unter Verwendung reaktiver Medien erhalten. Bei Einbezug der Produktisolierung in die ökologische Bewertung, die im Falle der ionischen Flüssigkeiten auf hypothetischen Annahmen beruhte, wiesen die wässrigen Kolbe-Schmitt-Reaktionen höhere Umweltbelastungspotenziale auf als die Synthesen unter Einsatz von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$.

Auf Basis der Erkenntnisse, die aus der komplementär zur Ökobilanzierung durchgeführten ökonomischen Bewertung gewonnen wurden, konnten schließlich folgende Thesen abgeleitet werden:

11. Mehrphasige Reaktionen können dann im Mikroreaktor ökologisch und ökonomisch vorteilhaft durchgeführt werden, wenn die Phasengrenzfläche durch Einbauten bzw. effizienten Energieeintrag erhöht wird und die Phasentrennung sowie die Aufarbeitung ebenfalls kontinuierlich realisiert werden. Weiterhin können mehrphasige Reaktionen aus ökologischer Sicht auch vom Einsatz geeigneter Phasentransfer-Katalysatoren, z. B. ionischen Flüssigkeiten, wie im Fallbeispiel der Veresterung von Phenol mit Benzoylchlorid zu Phenylbenzoat gezeigt wurde, profitieren.
12. Bereits im Labormaßstab zeigen kontinuierlich geführte Reaktionen im Mikroreaktor wirtschaftliche Vorteile gegenüber der konventionellen diskontinuierlichen Synthese im Rundkolben. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Erzielung vergleichbarer oder höherer Ausbeuten im Mikroreaktor gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion sowie eine automatisierte Steuerung der Mikroreaktoranlage.

9 Ausblick

Trotz der umfangreichen Themenstellung dieser Arbeit konnten nicht alle Herausforderungen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung abschließend bewältigt werden. Diese Aspekte sollten in weiterführenden Arbeiten adressiert werden, um die Methodik der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung weiter zu standardisieren bzw. noch besser an die Erfordernisse in frühen Prozessentwicklungsstadien anzupassen. Diese Methodik könnte weiterhin in nachfolgenden Arbeiten in eine Software-Entwicklung münden, die sich speziell für die Bewertung in frühen Forschungs- und Entwicklungsphasen eignet.

Im Rahmen der Arbeit war es z. B. nicht möglich, die bewerteten Prozesse dem jeweils industriell etablierten Verfahren auf Basis von Primär- bzw. detaillierten Verfahrensdaten gegenüberzustellen, um präzise Optimierungspotenziale für eine Übertragung der Reaktionen in den industriellen Maßstab abzuleiten. Vielmehr wurde auf Patentschriften zurückgegriffen, die häufig nur Verfahrensvorschriften im Labor- oder Pilotmaßstab beinhalteten. In weiteren Untersuchungen wäre ein Studium von Möglichkeiten zur Maßstabsvergrößerung chemischer Prozesse empfehlenswert, mit denen anhand von Verfahrensvorschriften im Labormaßstab auf die entsprechenden Substanz- und Energiemengen im industriellen Maßstab geschlossen werden könnte. Diese Berechnungen könnten durch die Nutzung von Prozesssimulationssoftware, z. B. Pro II oder Aspen Plus, unterstützt werden. Auf diese Weise könnte auch eine Abschätzung der Verbrauchsmengen des zu untersuchenden Prozesses im Pilotmaßstab als Basis für die Bewertung möglicher Umweltbelastungspotenziale vorgenommen werden.

Die Erweiterung energetischer Untersuchungen ist ebenso von essenzieller Bedeutung für die Ableitung zuverlässiger Aussagen aus der ökologischen Bewertung. Hier traten immer wieder Datenlücken auf, da Energieverbrauchswerte bei der Versuchsdurchführung häufig nicht gemessen wurden. Möglicherweise kann die Erstellung einer „Energiedatenbank“ zu einem einheitlichen Umgang mit dieser Art von Datenlücken beitragen. Hierzu müsste für eine Auswahl verschiedener Geräte im Labormaßstab der jeweilige Energieverbrauch bei einer Referenzreaktion gemessen und der entsprechende Wirkungsgrad berechnet werden. Für weitere Untersuchungen kann dann der Wirkungsgrad in Verbindung mit (thermodynamischen oder physikalischen) Stoffdaten zur Abschätzung des Energiebedarfs herangezogen werden. Diese Vorgehensweise wird bereits bei der Abschätzung des Energiebedarfs für Reaktionen im Ölbad auf Basis thermodynamischer Daten verwendet. Für weitere häufig im Labormaßstab genutzte Geräte stehen solche Untersuchungen jedoch noch aus. Hierzu gehören Rotationsverdampfer, Pumpen, Autoklaven, Ultraschall- oder Mikrowellen-Geräte. Die Abschätzung des jeweiligen Wirkungsgrades bzw. Energiebedarfs ist jedoch eine sehr langwierige Aufgabe, da der Energieverbrauch nicht nur vom verwendeten Gerät selbst abhängt und die Auswahl an geeigneten Geräten verschiedener Hersteller

häufig sehr groß ist. Weiterhin wird der Wirkungsgrad sehr stark von den gewählten Betriebsbedingungen wie Temperatur, Druck oder Durchflussrate beeinflusst. Daher wäre zunächst eine Standardisierung der Betriebsbedingungen und des Gerätetyps notwendig, um allgemein gültige Aussagen aus den Untersuchungen ableiten zu können.

Insbesondere bei größeren Geräten zum Aufheizen, wie z. B. Mikrowellen für den präparativen Maßstab, besteht häufig die Schwierigkeit, dass sie an einen gesonderten Energiekreislauf angeschlossen sind und somit die Messung des Energieverbrauchs mit Hilfe eines haushaltsüblichen Energiemessgerätes nicht möglich ist. Aus diesem Umstand resultiert wiederum ein erhöhter Aufwand zur Erfassung des Energiebedarfs, da die Messung an separaten Stromkreisläufen nur durch Fachpersonal mit Hilfe spezieller Messgeräte durchgeführt werden kann. Daher ist im Vorfeld einer solchen Messung eine sorgfältige Planung der durchzuführenden Experimente nötig, um verwertbare Messergebnisse zu erhalten.

Weiterhin sollte während der Prozessentwicklung für industrielle Anwendungen neben der ökologischen Bewertung stets eine Kostenbewertung durchgeführt werden. Die Ergebnisse beider Bewertungsmethoden können jedoch gelegentlich im Widerspruch zu einander stehen, so dass eine ökologisch günstige Verfahrensalternative mit höheren Kosten verbunden ist als ein ökologisch ungünstigeres Referenzverfahren. Ansatzweise konnte dies bereits in Fallbeispiel 3 beobachtet werden (Abschnitt 6.5). Hier wiesen die diskontinuierlichen Reaktionen im Labormaßstab einen geringfügig niedrigeren Beitrag zum Umweltbelastungspotenzial der untersuchten Phasentransfer-Katalyse auf als die ökologisch günstigsten Alternativen der kontinuierlichen Reaktionsführung. Allerdings waren die Herstellkosten für das Produkt Phenylbenzoat in der diskontinuierlichen Verfahrensweise erheblich höher als die Herstellkosten in der kontinuierlichen Verfahrensweise. Auf Grund der geringen Differenzen im Umweltbelastungspotenzial wurde daher die kontinuierliche Reaktion unter Einsatz von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase unter Einbezug der Aufarbeitung als primär zu bevorzugende Prozessalternative identifiziert. In anderen Prozessen könnten die vorteilhaftesten Verfahrensalternativen jedoch schwieriger zu bestimmen sein. In diesen Fällen bietet sich die Durchführung sogenannter *Ranking*-Verfahren an, bei denen eine objektive Wahl der günstigsten Alternative anhand zuvor bestimmter Zielkriterien erfolgen kann. Hierfür stehen verschiedene frei zugängliche sowie kommerzielle Software-Entwicklungen zur objektiven Auswahl der besten Kompromiss-Lösung zur Verfügung, z. B. die Software D-Sight^[197].

10 Anhang

In diesem Abschnitt erfolgen Ergänzungen zu den in Abschnitt 5 und 6 erläuterten Fallbeispielen. Darüber hinaus werden auch die zur Datenerhebung verwendeten Fragebögen dargestellt.

Im Rahmen der Erläuterung weiterer ökologischer Befunde werden für einige ausgewählte Szenarien die Wirkkategorie des Humantoxizitätspotenzials ergänzend zu der Diskussion des Treibhauspotenzials in Abschnitt 5 erläutert. Die Umweltbelastungspotenziale werden zusätzlich zusammenfassend mit Hilfe von Netzdarstellungen veranschaulicht. Diesen Darstellungen können die jeweiligen zu den Wirkpotenzialen beitragenden Komponenten nicht mehr detailliert entnommen werden. Sie dienen lediglich einem Überblick über die Tendenzen, die im Rahmen des Treibhauspotenzials sowie des Humantoxizitätspotenzials ermittelt wurden. Dabei sind die ökologisch ungünstigsten Szenarien jeweils außen in den Diagrammen dargestellt, während die ökologisch günstigeren Szenarien eher in der Mitte der Diagramme zu finden sind.

10.1 Ergänzungen zu Fallbeispiel 1 (PIKOS)

10.1.1 Datenbasis

10.1.1.1 *Diskontinuierlich geführte Kolbe-Schmitt-Reaktionen*

Im Rahmen der diskontinuierlichen Reaktionen im Mikrowellenfeld unter Implementierung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ wurde für einen Standardansatz eine Einwaage von 2,2 g Resorcinol (20 mmol) und 20 mL des Reaktivmediums $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]/\text{Methanol}/\text{Wasser}$ ⁵ verwendet. Das verwendete Mikrowellengerät SYNTHOS 3000 (Anton Paar) kann mit maximal acht Reaktionsgefäßen bestückt werden. Für die Untersuchungen wurden jedoch jeweils nur zwei Reaktionsgefäße in den Rotor eingesetzt, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. Zur optimalen Ausnutzung der eingestrahlten Energie wurde daher der Standardansatz auf die Bestückung mit acht gleichen Reaktionsgefäßen extrapoliert.

Das Temperaturprogramm wurde bei Reaktionsdauern von 30 bzw. 60 min jeweils so gewählt, das die gewünschte Reaktionstemperatur nach jeweils 5 min erreicht war und anschließend nur noch gehalten werden musste. Allerdings wurden bei kürzeren Reaktionsdauern von 10 bzw. 2 min (Tabelle 3 Abschnitt 5.1.1.1, Reaktionsnr. 9 und 10) steilere Temperaturrampen angewandt, um schneller auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen und so den Einfluss der Reaktionsdauer zu untersuchen.

⁵ handelsübliche Mischung zur Stabilisierung der ionischen Flüssigkeit: 50 % $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$, 20 % Methanol, 30 % Wasser (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse)

In Tabelle 15 sind die Reaktionsbedingungen der diskontinuierlichen Reaktionen mit einer Reaktionszeit von 30 min dargestellt, während die Reaktionsparameter der Reaktionen mit einer Synthesedauer von 60 min ebenfalls in Tabelle 3 (Abschnitt 5.1.1.1) zusammengefasst sind.

Tabelle 15: Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Verwendung des Reaktivmediums [EMIM][HCO₃]/Methanol/Wasser⁵ mit einer Reaktionsdauer von 30 min

| Reaktionsnr. | Stoffmengen- verhältnis [HCO ₃] ⁻ : Resorcinol | Reaktions- dauer [min] | Temperatur [°C] | Druck ⁶ [bar] | Ausbeute [%] |
|--------------|---|------------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------|
| 35 | 2,9 : 1 | 30 | 80 | 4 | 31 |
| 36 | 2,9 : 1 | 30 | 100 | 4 | 54 |
| 37 | 2,9 : 1 | 30 | 120 | 5 | 56 |
| 38 | 2,9 : 1 | 30 | 140 | 8 | 58 |
| 39 | 2,9 : 1 | 30 | 160 | 12 | 57 |
| 40 | 2,9 : 1 | 30 | 180 | 20 | 54 |

Die Reaktanden Resorcinol, [EMIM][HCO₃], DIMCARB sowie das Ethanolamin/CO₂-Addukt wurden aus Literaturwerten bzw. anhand von Verfahrensdaten modelliert, da die Substanzen in dieser Form nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank verfügbar waren. Das Substrat Resorcinol wird in einem mehrstufigen Verfahren aus Benzol hergestellt.^[198] Benzol wird dabei zunächst in zwei Schritten mit Schwefelsäure und Schwefeltrioxid zur *m*-Disulfonsäure umgesetzt und anschließend mit Natriumhydroxid bei 340 °C „verbacken“. Diese Substanz gehört der Toxizitätsklasse 4 an, gilt als hautreizend und wurde in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft.^[199]

Die im Rahmen dieses Projektteils verwendete ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] kann in zwei Schritten hergestellt werden. Zunächst wird 1-Methylimidazol mit Chlorethan alkyliert^[200] und anschließend erfolgt ein Anionenaustausch durch Zugabe von Wasser und Einblasen von Kohlendioxid zu [EMIM][HCO₃]^[201]. Die Substanz ist reizend und wurde in die Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft.^[202] Allerdings konnten keine Angaben zur Toxizität gefunden werden.

10.1.1.2 Kontinuierlich geführte Kolbe-Schmitt-Reaktionen

Neben dem Substrat Resorcinol sowie der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] wurden im Rahmen der kontinuierlich geführten Reaktionen auch die Substanzen [BMIM][HCO₃] sowie Kaliumhydrogencarbonat aus Literaturwerten aufgebaut, da in der Ecoinvent[®]-Datenbank keine entsprechenden Datensätze verfügbar waren. Die Herstellung von [BMIM][HCO₃] wurde analog zur Synthese von [EMIM][HCO₃] als zweistufiger Prozess in die ökologische Bilanzierung aufgenommen. Zunächst wird 1-Methylimidazol mit Butylchlorid in Acetonitril unter Rückflussbedingungen

⁶ Druck, der durch die Reaktion selbst ohne weitere Beaufschlagung von außen im Reaktionsgefäß erzeugt wird

alkyliert^[203] und anschließend erfolgt der Anionenaustausch durch die Zugabe äquimolarer Mengen Kohlendioxid und Wasser zu [BMIM]Cl bei Raumtemperatur^[201]. Auch für [BMIM][HCO₃] liegen kaum Angaben zur Toxizität vor. Die Substanz wirkt jedoch stark reizend bei Kontakt mit der Haut oder den Augen und wird als gesundheitsgefährdend sowie stark wassergefährdend (WGK 3) eingestuft.^[204] Kaliumhydrogencarbonat kann hingegen leicht durch Einleiten von Kohlendioxid in eine wässrige Kaliumcarbonat-Lösung erhalten werden.^[205] Diese Substanz wird nicht als gesundheits- oder wassergefährdend bewertet; sie kann jedoch Haut- bzw. Schleimhautreizungen bei Kontakt hervorrufen.^[206]

Im Rahmen der ökologischen Bewertung wurden weiterhin die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen im elektrisch beheizbaren Mikroreaktor bei 220 °C untersucht, da hier eine geringere Abnahme der Produktausbeute bei höheren Flussgeschwindigkeiten beobachtet wurde. Die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Weitere Reaktionsbedingungen für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese im elektrisch beheizbaren Mikroreaktor bei 220 °C

| Reaktionsnr. | Reaktionsmedium | Volumenstrom [mL/h] | VWZ [s] | T [°C] | p [bar] | Ausbeute [%] |
|--------------|-----------------|---------------------|---------|--------|---------|--------------|
| 41 | Wasser | 1338 | 16 | 220 | 70 | 36 |
| 42 | Wasser | 1944 | 11 | 220 | 70 | 35 |
| 43 | Wasser | 2676 | 8 | 220 | 70 | 35 |
| 44 | Wasser | 3294 | 6,5 | 220 | 70 | 35 |
| 45 | Wasser | 5352 | 4 | 220 | 70 | 30 |

10.1.2 Weitere ökologische Aspekte

10.1.2.1 Diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Reaktionen

10.1.2.1.1 Das Humantoxizitätspotenzial

In Abbildung 41 ist exemplarisch das Humantoxizitätspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen bei einer Synthesedauer von 60 min im Mikrowellenfeld dem Humantoxizitätspotenzial der diskontinuierlichen Reaktion unter Zugabe von DIMCARB gegenübergestellt. Im Rahmen der Nutzung der ionischen Flüssigkeit als Reaktivmedium trägt die Bereitstellung von [EMIM][HCO₃] maßgeblich zum Humantoxizitätspotenzial dieser Reaktionen bei. Der Beitrag der ionischen Flüssigkeit kann durch die Wahl eines möglichst geringen Stoffmengenüberschusses der ionischen Flüssigkeit gegenüber dem Substrat Resorcinol deutlich gesenkt werden, so dass das geringste Humantoxizitätspotenzial bei einem Stoffmengenverhältnis von 1,8 : 1 erhalten wurde.

Bei der Verwendung von DIMCARB als Reaktivlösungsmittel trägt die Bereitstellung des Mediums deutlich geringer zum Humantoxizitätspotenzial der Reaktion bei als die Bereitstellung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$. Infolge der geringen Produktausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure weist das Substrat Resorcinol bei Verwendung von DIMCARB einen um den Faktor 2,5 erhöhten Beitrag zum Humantoxizitätspotenzial auf als die Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeit.

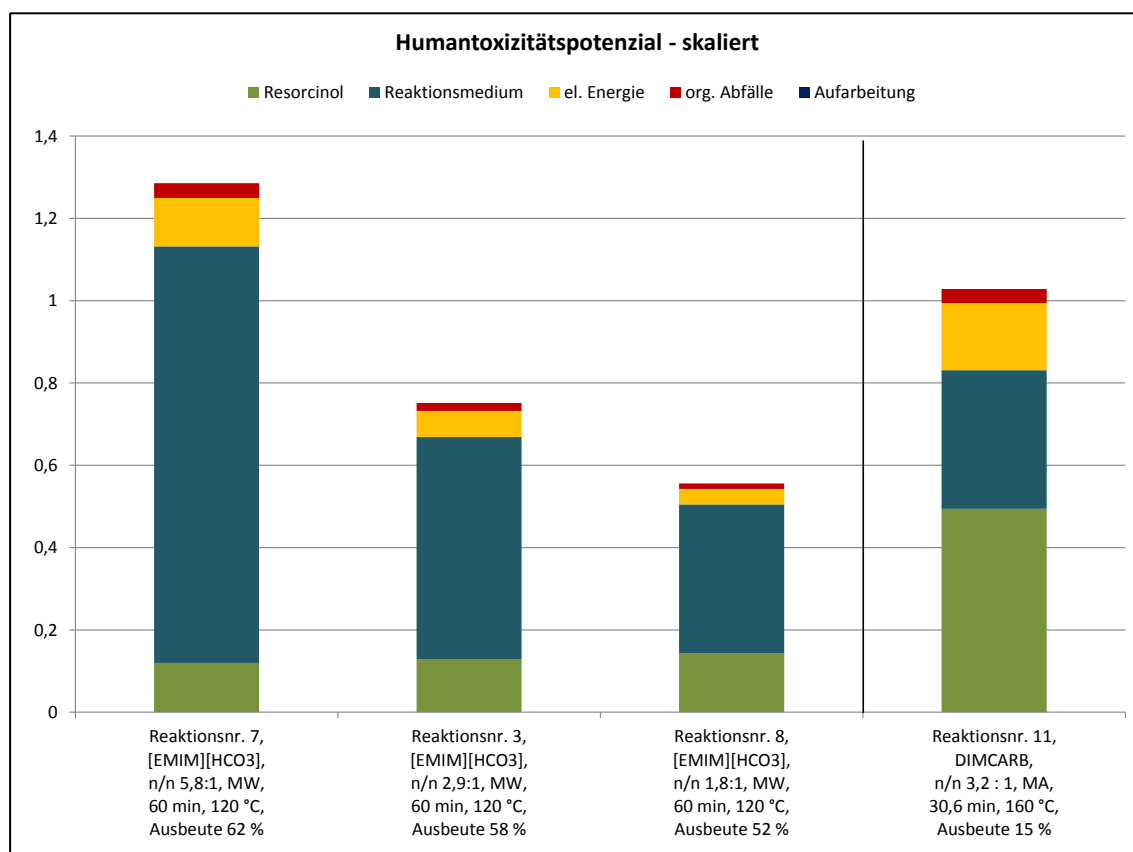


Abbildung 41: Humantoxizitätspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Verwendung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ und DIMCARB

10.1.2.1.2 Einfluss der Reaktionstemperatur bei einer Reaktionsdauer von 30 min

Das Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Einsatz von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ im konstanten Stoffmengenverhältnis $[\text{HCO}_3]^-$: Resorcinol von 2,9 : 1 sowie unter Einstrahlung von Mikrowellen-Energie gibt Abbildung 42 wieder. Hierbei wurden bei einer Reaktionszeit von 30 min die Temperaturen in 20 °C-Schritten von 80 °C auf 180 °C erhöht (Reaktionsnr. 35-40).

Angesichts der deutlich geringeren Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C (Reaktionsnr. 35) weist dieses Szenario ein um einen Faktor von 0,6 bis 0,8 erhöhtes Treibhauspotenzial gegenüber den übrigen Reaktionen auf. Darüber hinaus gibt es infolge der sich ähnelnden Reaktionsausbeuten nur sehr geringe Unterschiede im Treibhauspotenzial der Reaktionen bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C.

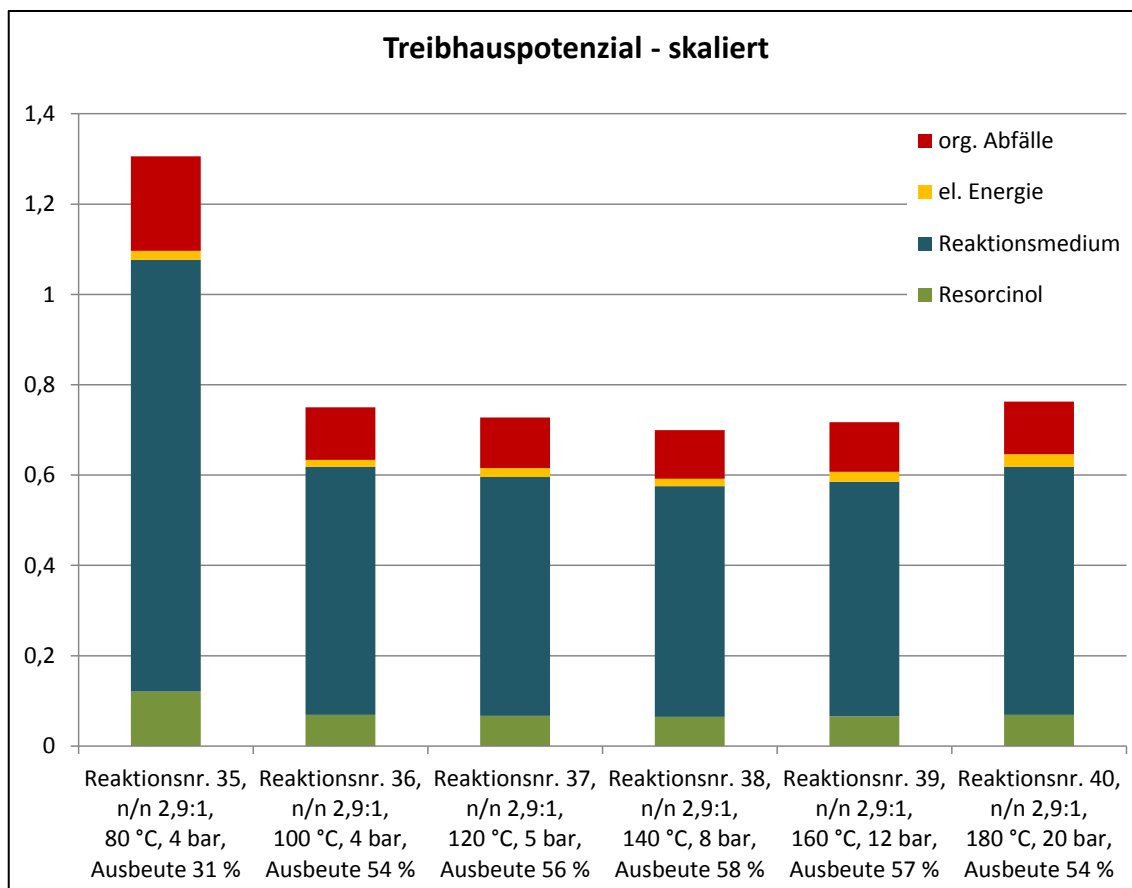


Abbildung 42: Treibhauspotenzial der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktion von [EMIM][HCO₃] und Resorcinol im Stoffmengenverhältnis von 2,9 : 1 und einer Synthesedauer von jeweils 30 min bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Einstrahlung von Mikrowellen-Energie

10.1.2.1.3 Einfluss der Energiebetrachtung

Die für die diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen von Resorcinol unter Nutzung von [EMIM][HCO₃] eingesetzte Mikrowelle SYNTHOS 3000 von Anton Paar verfügt über die Möglichkeit, die in den Reaktionsraum eingestrahlte Leistung aufzuzeichnen. Darüber hinaus wurde im Laufe des Projektes für zwei Reaktionstemperaturen eine Messung des Energieverbrauchs des Mikrowellengerätes ab Steckdose durchgeführt, um zu überprüfen, inwieweit die in den Reaktionsraum eingestrahlte elektrische Leistung dem tatsächlichen Energieverbrauch entspricht.

Die Energieverbrauchswerte der in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Szenarien wurden unter Einbezug des aus dem Vergleich zwischen interner Aufzeichnung der eingestrahkten Leistung und dem extern gemessenen Energieverbrauch der präparativ einsetzbaren Mikrowelle ermittelten Wirkungsgrades abgeschätzt. Die sich aus der Gegenüberstellung beider Energiemessmethoden ergebenden Wirkungsgrade lagen in Abhängigkeit von der Phase des Temperaturprogramms (Aufheizen bzw. Halten) und der jeweils betrachteten Temperatur bei 16 bis 28 %. Dabei konnten beim Aufheizen jeweils höhere Wirkungsgrade beobachtet werden als beim Halten der Temperatur. Bei 160 °C wurden größere Wirkungsgrade festgestellt als bei 120 °C.

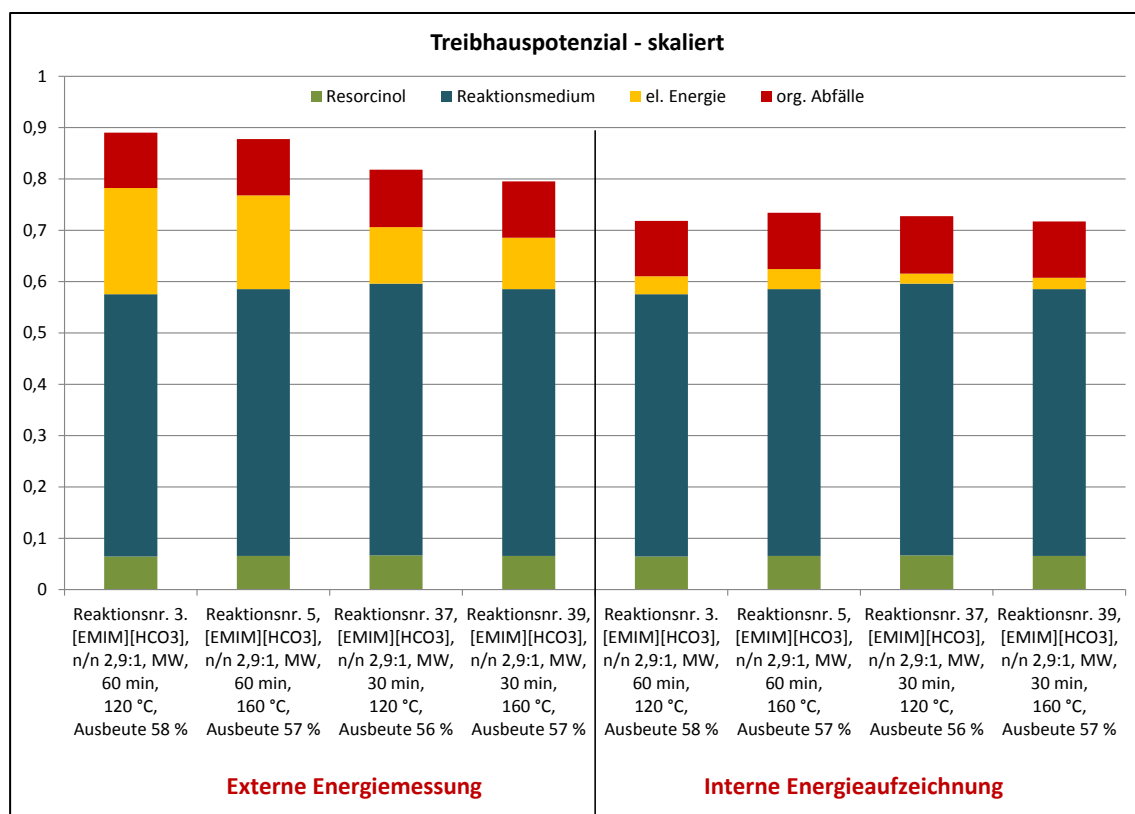


Abbildung 43: Treibhauspotenzial für den Vergleich des Einflusses der Energieermittlung in der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Mikrowellenfeld unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] bei 120 °C und 160 °C

In Abbildung 43 ist exemplarisch das Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] bei den beiden Reaktionstemperaturen 120 °C und 160 °C jeweils unter Einbezug von 60 bzw. 30 min Reaktionsdauer für die externen Energiemessungen und internen Leistungsaufzeichnungen dargestellt. Dieser Abbildung ist ein um ca. 20 % höheres Treibhauspotenzial der betrachteten Szenarien unter Einbezug der externen Energiemessungen gegenüber dem Ansatz der internen Leistungsaufzeichnungen zu entnehmen. Ursache hierfür ist die Wahl der Energiebetrachtung, da der Beitrag der extern gemessenen Energie um einen Faktor von etwa 4,6 bis 6 über dem Beitrag der intern aufgezeichneten elektrischen Leistung liegt.

Weiterhin spiegelt sich die Reaktionsdauer im Beitrag des jeweiligen Energiebedarfs zum Treibhauspotenzial wider. So sind die Anteile der elektrischen Energie am Treibhauspotenzial in den Szenarien mit einer Reaktionsdauer von 30 min ca. 45 % geringer als die Anteile des Bedarfs an elektrischer Energie in den Szenarien mit einer Reaktionsdauer von 60 min. Dies gilt gleichermaßen sowohl für die externen Energiemessungen als auch für die internen Aufzeichnungen der eingestrahelten elektrischen Leistung.

10.1.2.1.4 Zusammenfassung der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen

In Abschnitt 5.1.3.1 konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen unter Verwendung von DIMCARB angesichts der niedrigen Produktausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure ähnliche Umweltbelastungspotenziale aufweisen wie die Reaktionen unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] mit einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcinol von 5,8 : 1. Dieser Befund spiegelt sich auch in den Ökotoxizitätspotenzialen wider (Abbildung 44). Den höchsten Beitrag zu den Ökotoxizitätspotenzialen liefert die Reaktion unter Zugabe von Ethanolcarb (Reaktionsnr. 17). Insbesondere der Beitrag zur Wirkkategorie des Humantoxizitätspotenzials ist um einen Faktor von ca. 30 erhöht gegenüber den weiteren Szenarien. Das Humantoxizitätspotenzial von Reaktion Nr. 17 wurde daher auf 1 festgesetzt, um eine grafische Darstellung und Auswertung des Diagramms zu erleichtern.

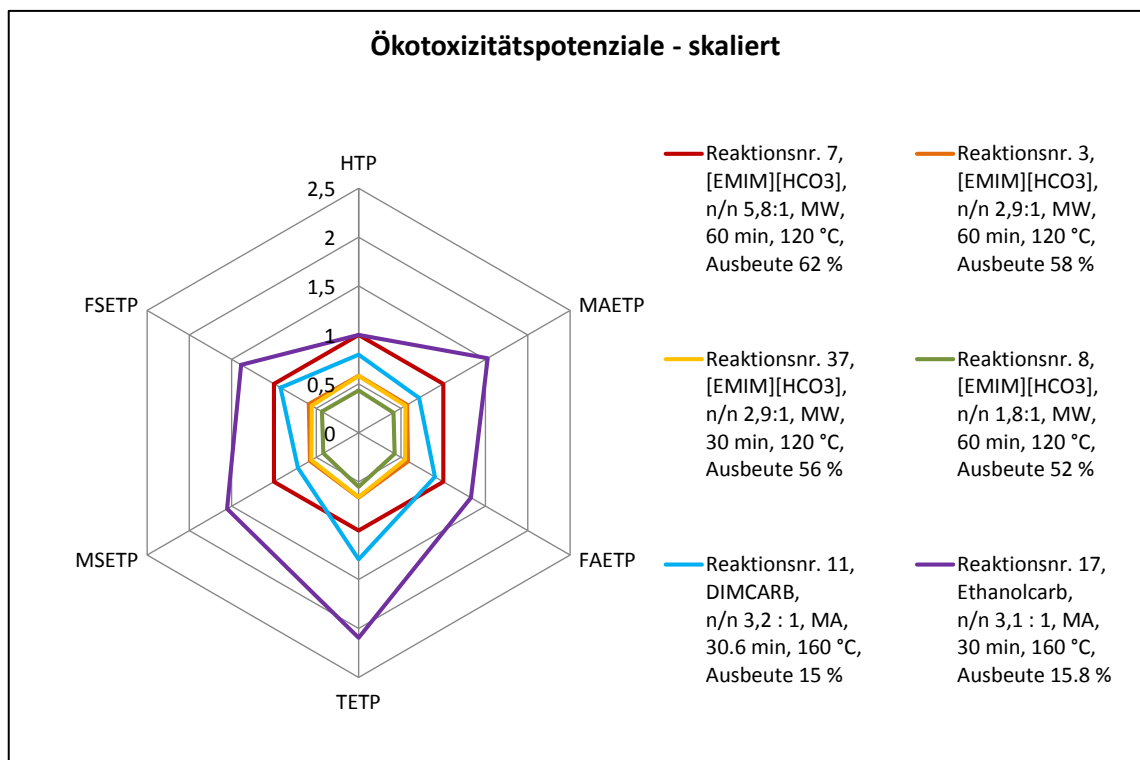


Abbildung 44: Ökotoxizitätspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung von Reaktivmedien (HTP – Humantoxizitätspotenzial, MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, Festsetzung des Humantoxizitätspotenzials von Reaktionsnr. 17 auf 1)

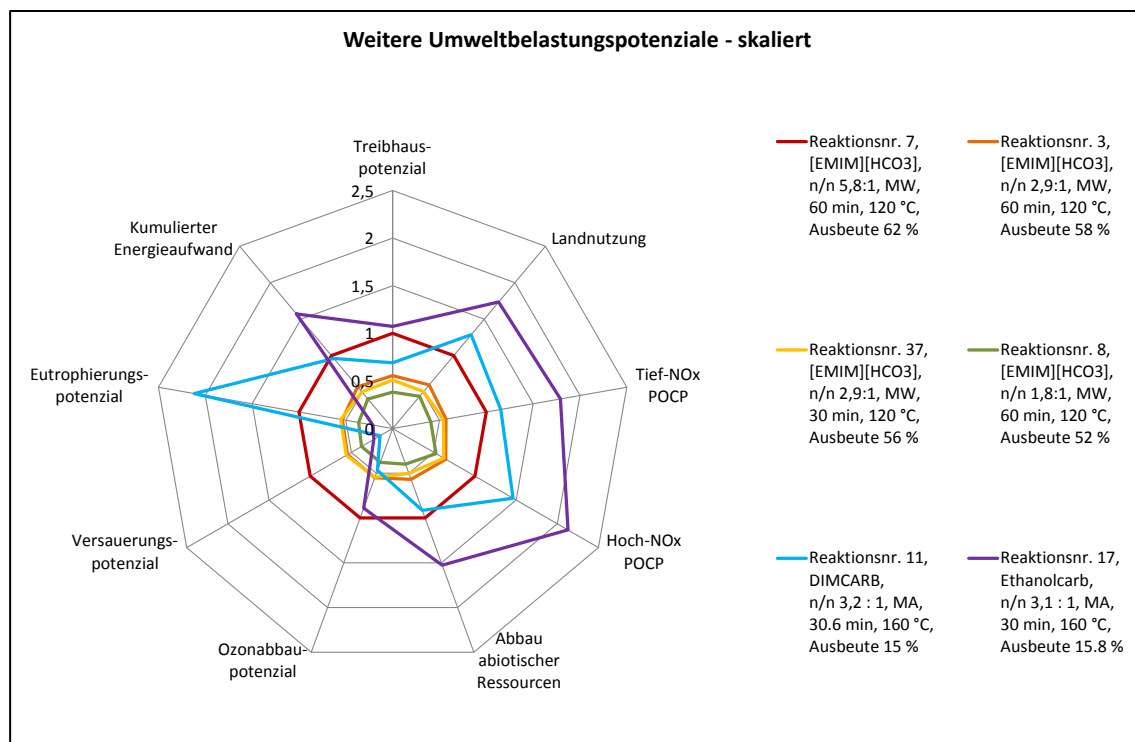


Abbildung 45: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Einsatz von Reaktivmedien (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

Im Rahmen weiterer Umweltbelastungspotenziale (Abbildung 45) liefern die Synthesen unter Zugabe von DIMCARB und Ethanolcarb signifikant höhere Beiträge als die Reaktionen mit Verwendung der ionischen Flüssigkeit. Der Beitrag der Reaktion mit DIMCARB als Reaktivmedium ist insbesondere für das Eutrophierungspotenzial um einen Faktor von 2 erhöht, da im Rahmen dieser Wirkkategorie die Substanz Dimethylamin zur Bildung des Reaktivmediums einen signifikanten Einfluss hat. Allerdings kann der Einfluss der Bereitstellung des Reaktivmediums DIMCARB nicht auf alle weiteren Wirkkategorien pauschal übertragen werden, da ebenfalls die Bereitstellung von Resorcinol sowie der Energie für die Synthese das jeweilige Umweltwirkpotenzial stark beeinflussen können. In der Wirkkategorie des Versauerungspotenzials liefern jedoch die Synthesen unter Implementierung von DIMCARB und Ethanolcarb jeweils einen signifikant geringeren Beitrag als die Reaktionen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃].

10.1.2.2 Kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Reaktionen

10.1.2.2.1 Das Humantoxizitätspotenzial

In Abbildung 46 ist exemplarisch das Humantoxizitätspotenzial der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen im Kapillar-Mikroreaktor dargestellt. Durch den Einsatz der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] werden signifikant höhere Beiträge zum Umweltbelastungspotenzial erhalten als für die Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung. Dieses Resultat lässt sich auf die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten zurückführen, für die in dieser Abbildung zunächst keine Rückführung angenommen wurde.

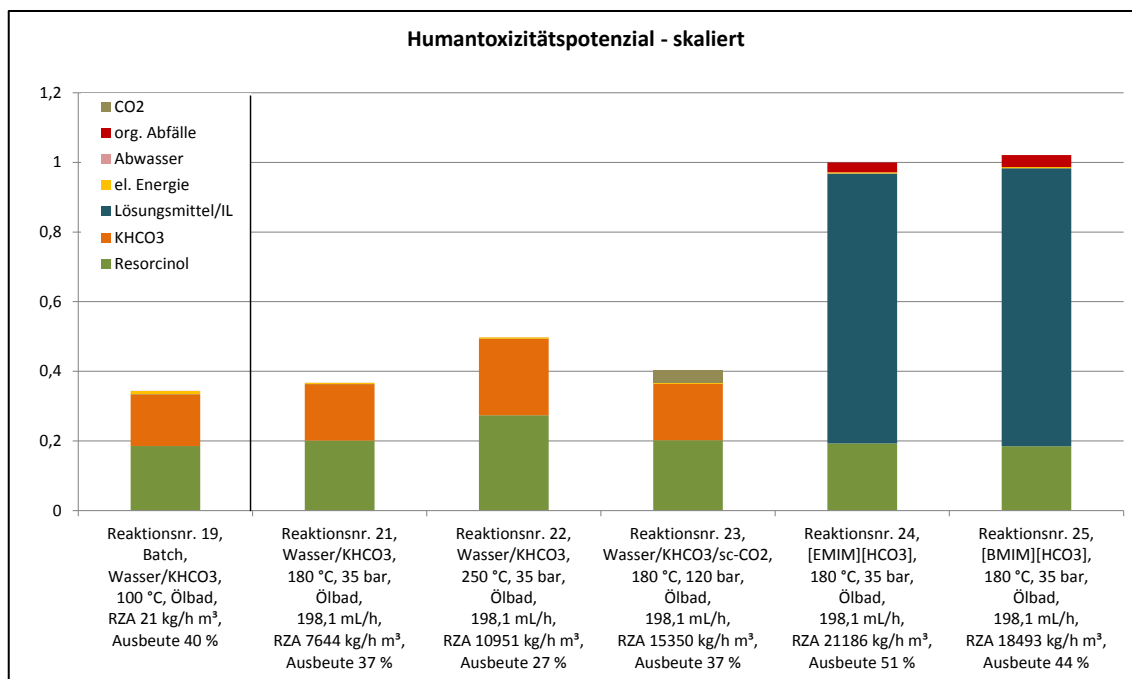


Abbildung 46: Humantoxizitätspotenzial für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links)

Ähnlich dem Treibhauspotenzial (Abschnitt 5.1.3.2) wird das Humantoxizitätspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthesen in wässriger KHCO₃-Lösung hingegen zu etwa gleichen Anteilen von der Bereitstellung der Edukte Resorcinol und KHCO₃ dominiert. Für diese Reaktionen wurde ein starker Zusammenhang zwischen der jeweils erzielten Reaktionsausbeute und dem resultierenden Umweltbelastungspotenzial gefunden. Die diskontinuierliche Reaktion mit einer Ausbeute von 40 % (Reaktionsnr. 19), die als interne Referenzreaktion durchgeführt wurde, weist ein um 31 % geringeres Humantoxizitätspotenzial auf als die kontinuierliche Synthese bei 250 °C und 35 bar mit einer Ausbeute von 27 %. Da der Zusatz von superkritischem Kohlendioxid (Reaktionsnr. 23) zu keiner Ausbeutesteigerung gegenüber der Reaktion ohne Einsatz von sc-CO₂ bei ebenfalls 180 °C und 35 bar (Reaktionsnr. 21) führt, ist das Humantoxizitätspotenzial infolge der zusätzlichen Bereitstellung von sc-CO₂ gegenüber der Reaktion ohne sc-CO₂ um ca. 10 % erhöht.

10.1.2.2.2 Zusammenfassung der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen

Der signifikante Zusammenhang zwischen Reaktionsausbeute und Umweltbelastungspotenzial bei Reaktionen unter Verwendung gleicher Substanzen in konstanten molaren Verhältnissen konnte bereits in Abschnitt 5.1.3.2 gezeigt werden. Dieser Trend spiegelt sich auch in Abbildung 47 wider, in der weitere Ökotoxizitätspotenziale als Netzdiagramm dargestellt sind. Die beiden Reaktionen unter Verwendung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] sind am äußeren Rand der Grafik dargestellt und unterscheiden sich in den abgebildeten Ökotoxizitätspotenzialen

kaum. Die wässrigen Kolbe-Schmitt-Reaktionen sind hingegen eher im Zentrum des Diagramms entsprechend der jeweils erzielten Reaktionsausbeute angeordnet.

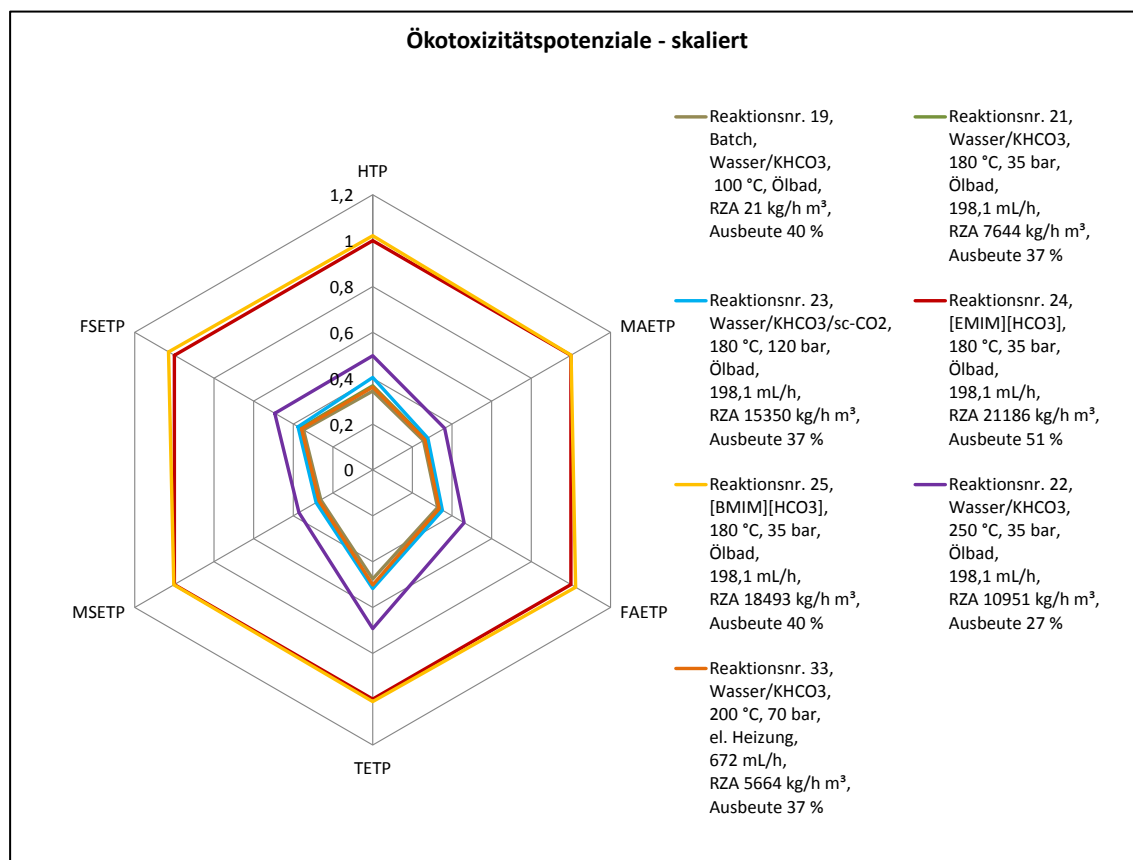


Abbildung 47: Toxizitätspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (HTP – Humantoxizitätspotenzial, MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial)

Schließlich sind in Abbildung 48 weitere Umweltbelastungspotenziale der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure sowie die diskontinuierliche Reaktion in wässriger KHCO₃-Lösung dargestellt. In dieser Abbildung sind die Unterschiede in den kontinuierlichen Reaktionen unter Einsatz der ionischen Flüssigkeiten größer als in den Toxizitätspotenzialen. Die Ursache hierfür liegt in der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten. Weiterhin ist auffällig, dass sich die Umweltbelastungspotenziale der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen insbesondere in den Wirkkategorien Landnutzung und dem Potenzial zur Bildung von Photooxidantien den jeweiligen Umweltbelastungspotenzialen der Reaktionen unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten stärker ähneln als in anderen Umweltwirkkategorien. Dieser Befund ist auf die Bereitstellung des Substrates Resorcinol sowie des Reagenzes Kaliumhydrogencarbonat zurückzuführen.

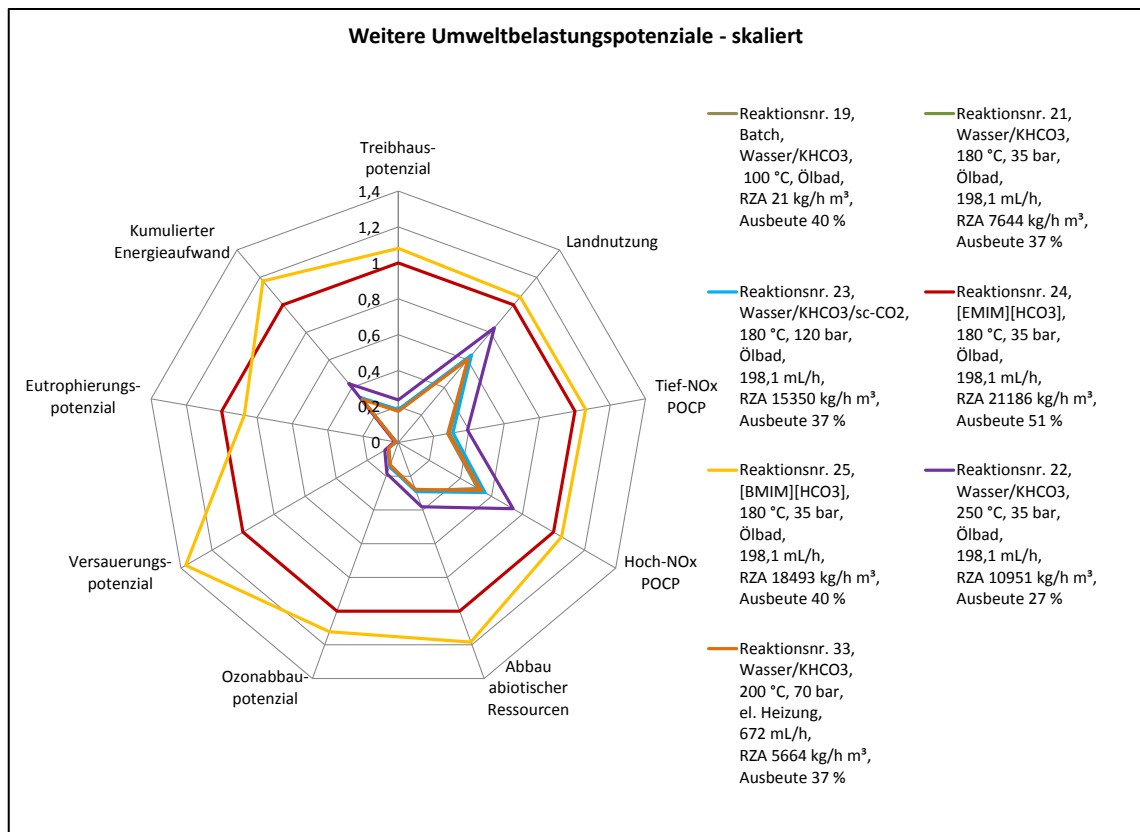


Abbildung 48: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

10.1.3 Bewertung der Datenqualität

In Tabelle 17 wurde die Qualität der für die ökologische Bewertung herangezogenen Daten mit Hilfe einer Pedigree-Matrix (Abschnitt 4.4) charakterisiert. Auf Grund der Abschätzung der Daten hinsichtlich der externen Referenzreaktion anhand einer Patentschrift im Technikumsmaßstab wurde die Datenqualität für die externe Referenzreaktion als unzureichend eingestuft. Lediglich für die eingesetzten Substanzmengen sowie die Reaktionsausbeute lagen konkrete Angaben vor. Der Energiebedarf für die Durchführung der Reaktion wurde anhand der Reaktionstemperatur mit Hilfe thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt. Die Aussagekraft der ökologischen Bewertung der externen Referenzreaktion als Basis für Optimierungsbetrachtungen wird daher als gering eingestuft.

Für die interne Referenzreaktion wurden vom Institut für Mikrotechnik Mainz experimentelle Daten über den Substanzverbrauch sowie die Produktausbeute zur Verfügung gestellt. Der Energieverbrauch wurde anhand der theoretischen Leistungsaufnahme des verwendeten Ölbad/Heiztisches abgeschätzt, da hierfür keine Energiemesswerte vorlagen. Darüber hinaus wurde für die diskontinuierliche wässrige Kolbe-Schmitt-Synthese, ebenso wie für die kontinuierlich geführten Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung meist eine Entsorgung der gesamten Reaktionslösung vorgenommen.

Tabelle 17: Bewertung der Datenqualität anhand der Pedigree-Matrix in Fallbeispiel 1

| Daten | Bewertungskriterien | | | |
|---|---------------------|-----------------|-----------------|------------|
| | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
| Externe Referenzreaktion | | | | |
| - Energiebedarf | 5 | 5 | 5 | 5 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 2 | 3 | 5 | 5 |
| - Produktausbeute | 2 | 3 | 5 | 5 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 4 | 5 | 5 | 5 |
| - Produktisolierung | 2 | 3 | 5 | 5 |
| Interne Referenzreaktion | | | | |
| - Energiebedarf | 3 | 4 | 1 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Produktausbeute | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 3 | 3 | 1 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | | | | |
| 1) Diskontinuierliche Reaktionen | | | | |
| 1.a) Implementierung von [EMIM][HCO ₃], Mikrowellenfeld | | | | |
| - Energiebedarf | 1 | 2 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Produktausbeute | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 3 | 4 | 5 | 1 |
| 1.b) Verwendung von DIMCARB bzw. Ethanolcarb, Miniautoklav | | | | |
| - Energiebedarf | 3 | 4 | 5 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Produktausbeute | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln (nur DIMCARB) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2) Kontinuierliche Reaktionen | | | | |
| - Energiebedarf | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Produktausbeute | 1 | 2 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 3 | 5 | 1 | 1 |
| Produktisolierung/Aufarbeitung im Labormaßstab | | | | |
| - Energiebedarf | 1 | 1 | 4 | 3 |
| - Substanzmengen Hilfsstoffe/Lösungsmittel | 1 | 1 | 4 | 3 |
| - Aufarbeitungsverluste | 1 | 1 | 4 | 3 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln/Hilfsstoffen | 3 | 5 | 1 | 1 |

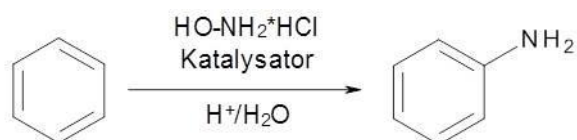
Im Rahmen der Prozessentwicklung im Labormaßstab konnten jedoch in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Reaktionsführung stets zeitnah experimentelle Daten zur ökologischen Bewertung erhalten werden. Mit Ausnahme des Miniautoklaven wurden für die verwendeten Geräte auch Energieverbrauchswerte gemessen. Jedoch wurden die Energiemessdaten nicht für alle Temperaturen bzw. Experimente erfasst. So wurden in der diskontinuierlichen Reaktionsführung im Mikrowellenfeld nur für zwei Reaktionstemperaturen externe Energiemessungen durchgeführt. Insbesondere für kurze Reaktionszeiten im Mikrowellenfeld lagen keine Energieaufzeichnungen vor.

Zur Rückführung der Reaktivmedien wurden unterschiedliche Informationen für die ökologische Bewertung herangezogen: Für die Verwendung von DIMCARB wurden ausführliche Rückführungsexperimente durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse in die ökologische Bewertung aufgenommen. Zur Rückführung der ionischen Flüssigkeiten konnten jedoch nur Annahmen auf Basis der Expertise von Dr. habil. Annegret Stark vorgenommen werden. Die Isolierung des Produktes aus wässriger Lösung wurde in zwei Experimenten am Institut für Mikrotechnik Mainz untersucht. Die Resultate dieser beiden Versuche wurden zur Abschätzung des aus der Produktisolierung resultierenden Umweltbelastungspotenzials herangezogen und in abgewandelter Form auch auf die potenzielle Produktisolierung aus den verwendeten reaktiven Medien übertragen.

10.2 Ergänzungen zu Fallbeispiel 2 (AMIKRO)

10.2.1 Referenzreaktion 1: Direkte Aminierung von Benzol zu Anilin

In diesem Fallbeispiel wurde zur Untersuchung der Verwendung der Mikroreaktionstechnik in Kombination mit dem Eintrag von Ultraschallenergie gegenüber der herkömmlichen Prozessführung zunächst die direkte Aminierung von Benzol zu Anilin (Gleichung 4) vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock herangezogen. Die katalytische Direktsynthese von Anilin aus Benzol im Labormaßstab wurde bereits in der Literatur ^[207] beschrieben.



Gleichung 4: Direkte Aminierung von Benzol zu Anilin

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab wurde auf Basis der Literaturdaten ^[170] eine Synthese im Batch-Reaktor als interne Referenzreaktion durchgeführt. Der Fokus der experimentellen Arbeiten lag zunächst auf der Optimierung der Batch-Synthese bezüglich der Reaktionsdauer und -temperatur bevor anschließend eine Übertragung in die kontinuierliche Prozessführung erfolgte. In Tabelle 18 sind die Reaktionsbedingungen, die als Basis für die ökologische Bewertung dienten, zusammengefasst. Die Szenarien „Konti 2“ und *Best Case* stellen jedoch lediglich hypothetische Szenarien für Optimierungsbetrachtungen dar. Als funktionelle Einheit (FE) wurde die Herstellung von 0,1 kg Anilin angenommen.

Tabelle 18: Experimentelle Grundlagen für die ökologische Bewertung der direkten Aminierung von Benzol im Labormaßstab (*-Szenarien sind hypothetischer Natur und dienen lediglich zur Ableitung von Optimierungspotenzialen)

| Szenario | Reaktionsbedingungen | Lösungsmittel | Reaktionsdauer | Ausbeute |
|-------------------|--|---------------------|----------------|----------|
| Batch 1 | 1 bar, 90 °C, 0,17 mol/L NaVO ₃ ·H ₂ O | Eisessig/Wasser 4/1 | 240 min | 21 % |
| Batch 2 | 1 bar, 150 °C, 0,17 mol/L NaVO ₃ ·H ₂ O | Eisessig/Wasser 2/1 | 15 min | 16 % |
| Batch 3 | 1 bar, 130 °C, 0,17 mol/L VOSO ₄ ·5H ₂ O | Eisessig/Wasser 2/1 | 22 min | 15 % |
| Konti | 6 bar, 130 °C, 0,04 mol/L VOSO ₄ ·5H ₂ O | Eisessig/Wasser 2/1 | 22 min | 15 % |
| Konti 2* | Siehe „Konti“ | Eisessig/Wasser 1/1 | 22 min | 15 % |
| Best Case* | Lösungsmittelrecycling 99 %, Energierückführung 80 % | Eisessig/Wasser 1/1 | 22 min | 100 % |

Für die Laborsynthese wurden die Vanadiumsalze Natriummetavanadat NaVO₃·H₂O und Vanadylsulfat VOSO₄·5H₂O als Phasentransfer-Katalysatoren verwendet.

Allerdings enthielt die Ecoinvent[®]-Datenbank keine Vanadium-Verbindungen, so dass eine Bilanzierung anhand von Literaturwerten nicht möglich war. Angesichts der geringen eingesetzten Mengen (< 3 mol%) dieser beiden Katalysatoren, wurde daher auf eine Bilanzierung verzichtet. Allerdings ist anzumerken, dass Natriummetavanadat als akut toxisch einzustufen ist^[208], während Vanadylsulfat häufig in Nahrungsergänzungsmitteln enthalten ist^[209].

Weiterhin wurde für die Synthese Hydroxylaminhydrochlorid als Aminierungsagens eingesetzt. Zu dieser Substanz wurde ebenfalls kein Datensatz in der Ecoinvent[®]-Datenbank gefunden. Daher wurde das Umweltbelastungspotenzial auf Basis von Literaturwerten für die chemisch ähnliche Substanz Hydroxylaminhydrosulfat abgeschätzt, da hierfür eine ausführliche Beschreibung im Rahmen einer Patentschrift vorlag.^[210] Aus diesem Grund wird im Folgenden nur noch auf „Hydroxylamin“ eingegangen. Dem Sicherheitsdatenblatt von Hydroxylaminhydrochlorid konnte entnommen werden, dass die Substanz als akut toxisch mit Verdacht auf krebserzeugende Wirkung sowie als explosionsgefährlich eingestuft wird.^[211]

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen erfolgte die Bestimmung der Reaktionsausbeute stets direkt aus der Reaktionslösung heraus, so dass keine Produktisolierung oder Lösungsmittelrückführung durchgeführt wurde. Insbesondere aus der Entsorgung der Essigsäure und dem Bedarf an frischer Säure resultierte somit ein hohes Umweltbelastungspotenzial. In der ökologischen Bewertung wurde daher der Energiebedarf für die Rückführung von Eisessig anhand thermodynamischer Daten abgeschätzt und ein Rückführungsverlust von 5 % angenommen. Weiterhin wurde für ein Synthesebeispiel („Konti“) eine destillative Aufarbeitung der Reaktionslösung ebenfalls auf Basis thermodynamischer Daten abgeschätzt, da die Siedepunkte der einzelnen Substanzen weit genug voneinander entfernt sind, um eine destillative Trennung der Komponenten zu ermöglichen (Benzol: 80 °C^[212], Wasser: 100 °C, Eisessig: 117-118 °C^[213], Hydroxylaminhydrochlorid: 155-157 °C (Schmelzpunkt, Zersetzung)^[214], Anilin: 184 °C^[215]).

Während dieser Synthesen wurde sowohl bei den Untersuchungen in der diskontinuierlichen als auch in der kontinuierlichen Prozessführung der Energiebedarf nicht erfasst. Es erfolgte daher eine Abschätzung des Energiebedarfs für die Beheizung mittels Ölbad anhand von Energiemessungen, die am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt wurden. Für die kontinuierliche Synthese wurde zusätzlich der Energiebedarf zur Förderung der beiden Eduktströme mit Hilfe der Energiebedarfsermittlungen, die für die zweite Beispielsynthese (basische Verseifung von p-Nitrophenylacetat) durchgeführt wurden, abgeschätzt.

Als externe Referenzreaktion wurde der Ecoinvent[®]-Datensatz „Anilin, ab Werk“ herangezogen, da sich bei einer ökobilanziellen Bewertung der Literaturwerte keine signifikanten Unterschiede zu diesem Datensatz abzeichneten.

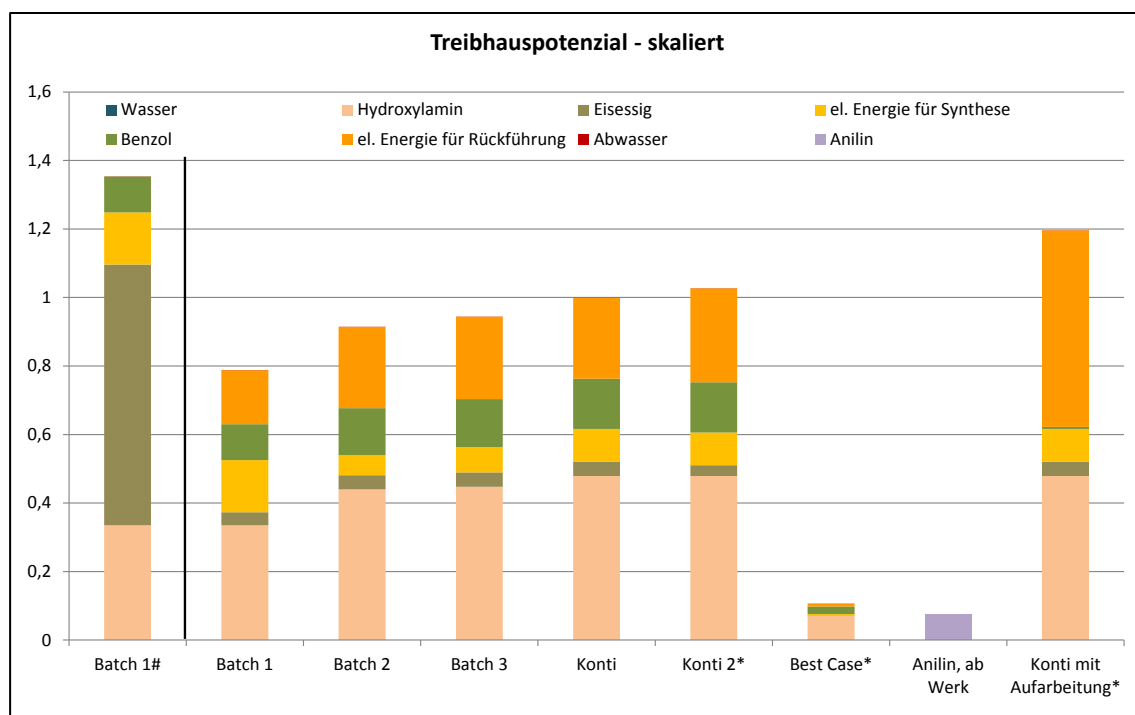


Abbildung 49: Treibhauspotenzial für die Direkte Aminierung von Benzol im Labormaßstab (# - Batch-Szenario ohne Rückführung des Lösungsmittels Essigsäure, * - hypothetische Szenarien für Optimierungsbetrachtungen)

Das aus den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Synthesen im Labormaßstab resultierende Umweltbelastungspotenzial ist in Abbildung 49 exemplarisch anhand des Treibhauspotenzials dargestellt. Die Normierung des Treibhauspotenzials auf 1 erfolgte mittels des Szenarios „Konti“. Das Treibhauspotenzial wird hierbei signifikant von der Bereitstellung des Hydroxylamins sowie von der Energie zur destillativen Rückführung von Essigsäure („el. Energie für Rückführung“) beeinflusst. Zum Vergleich des Einflusses der Bereitstellung der Essigsäure ohne Rückführung gegenüber einer destillativen Rückführung wurde auf der linken Seite zusätzlich das Szenario „Batch 1 #“ in die Grafik eingefügt. Aus diesem Szenario kann deutlich das hohe Umweltbelastungspotenzial abgeleitet werden, das aus der Bereitstellung des Lösungsmittels Essigsäure resultiert, wenn keine Rückführung erfolgt.

Der Beitrag der beiden Komponenten „Hydroxylamin“ und „el. Energie für Rückführung“ hängen direkt von der Reaktionsausbeute ab, so dass das niedrigste Treibhauspotenzial bei Szenario „Batch 1“ (Ausbeute 21 % - höchste erzielte Ausbeute im Labormaßstab) zu finden ist (Treibhauspotenzial ca. 23 % geringer als bei „Batch 2“). Die industrielle Synthese „Anilin, ab Werk“^[81] trägt jedoch im Vergleich aller Synthesealternativen am geringsten zum Treibhauspotenzial bei. Durch Realisierung der *Best Case*-Bedingungen kann ein vergleichbares Treibhauspotenzial wie für die industrielle Synthese erreicht werden. Dabei beträgt die Reduktion des Treibhauspotenzials ca. 90 % im Falle des *Best Case*-Szenarios (Ausbeute 100 %, Lösungsmittel-recycling 99 %, Energierückführung 80 %) während das Szenario „Anilin, ab Werk“ 93 % geringere Treibhausgasemissionen im Vergleich zu Szenario „Konti“ aufweist.

Vor dem Hintergrund der geringen Ausbeute-Unterschiede zwischen den diskontinuierlichen Reaktionen sowie bei einer Überführung in die kontinuierlich arbeitende Mikroreaktor-Anlage wurde am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Rostock die Untersuchung einer weiteren Referenzreaktion beschlossen.

10.2.2 Referenzreaktion 2: Basische Verseifung von *p*-Nitrophenylacetat

Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Synthesebedingungen sind in Tabelle 9 (Abschnitt 5.2.1) dargestellt.

Technisch wird *p*-Nitrophenol bzw. Natrium-*p*-Nitrophenolat aus der Reaktion von *p*-Nitrochlorbenzol mit Natriumhydroxid hergestellt.^[177] Auf eine Gegenüberstellung der Modellsynthese mit der großtechnischen Herstellung von Natrium-*p*-Nitrophenolat wurde jedoch an dieser Stelle verzichtet, da *p*-Nitrophenol ein Vorprodukt zur Herstellung von *p*-Nitrophenylacetat ist.^[216] Diese Syntheseroute^[177, 216] – Hydrolyse von *p*-Nitrochlorbenzol mit Natriumhydroxid und anschließende Veresterung mit Acetylchlorid – wurde zur Bilanzierung des Eduktes *p*-Nitrophenylacetat herangezogen, da die Substanz in der Ecoinvent[®]-Datenbank nicht verfügbar war. Das Edukt *p*-Nitrophenylacetat gilt als akut toxisch und stark wassergefährdend (WGK 3).^[217]

Die beiden nicht-mischbaren Eduktphasen – Toluol mit *p*-Nitrophenylacetat sowie die wässrige Natriumhydroxid-Lösung – wurden in der kontinuierlichen Prozessführung jeweils mit gleichen Flussraten in die Mikrostrukturen eingetragen. Natriumhydroxid lag dabei in einem 10fachen molaren Überschuss gegenüber *p*-Nitrophenylacetat vor.^[174]

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei der Energiebedarf (fördern, rühren, Temperatur konstant halten, Ultraschall-Eintrag) während der Reaktionen mittels Energiemessgerät aufgezeichnet wurde. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperierung in den kontinuierlichen Synthesen ohne Ultraschall-Eintrag wurde ein Thermostat betrieben. Da die diskontinuierliche Synthese in einem vergleichsweise geringen Reaktorvolumen durchgeführt wurde, wurde dieser Ansatz auf Basis der experimentellen Daten auf eine Reaktion im 500 mL-Rundkolben extrapoliert. Die Energie zum Rühren der Reaktionslösung ist bei genügend geringer Viskosität weitgehend unabhängig von der Ansatzgröße und durch die Annahme eines 500 mL-Ansatzes wird die Energie effizienter genutzt. Weiterhin wurden die kontinuierlich geführten Reaktionen anhand der maximalen Förderleistung der verwendeten Spritzenpumpe auf die Produktmasse des 500 mL-Batch-Ansatzes kalkuliert, um beide Ansätze besser miteinander vergleichen zu können. Darüber hinaus wurde für alle Reaktionen die destillative Rückgewinnung des organischen Lösungsmittels Toluol anhand thermodynamischer Daten unter der Berücksichtigung eines Rückführungsverlustes in Höhe von 5 % angenommen.

10.2.3 Weitere ökologische Aspekte zu Referenzreaktion 2

10.2.3.1 Einfluss der Aufarbeitung auf das Humantoxizitätspotenzial

Das Humantoxizitätspotenzial von Referenzreaktion 2 wird in allen Szenarien deutlich von der Bereitstellung des Eduktes *p*-Nitrophenylacetat dominiert. Darüber hinaus spiegeln sich in der Wirkkategorie des Humantoxizitätspotenzials ähnliche Tendenzen wider wie sie bereits für das Treibhauspotenzial beschrieben wurden. Dies kann ebenfalls den zusammenfassenden Darstellungen in Abschnitt 10.2.3.2 entnommen werden.

Der Einfluss der Aufarbeitung auf das Humantoxizitätspotenzial der ausgewählten Reaktionen Nr. 1 und 8 ist in Abbildung 50 dargestellt. Neben der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktion mit den geringsten Umweltbelastungspotenzialen wurde weiterhin ein Szenario *Best Case* in die Abbildung aufgenommen, bei dem eine Ausbeute von 100 %, eine Lösungsmittelrückführung von 99 % sowie eine Energierückführung bzw. -einsparung von 80 % angenommen wurde. Für alle betrachteten Szenarien wird nochmals die Dominanz der Bereitstellung von *p*-Nitrophenylacetat deutlich. Hingegen ist der Beitrag der Aufarbeitung zum jeweiligen Humantoxizitätspotenzial der Reaktion vergleichsweise gering (jeweils ca. 9-10 %).

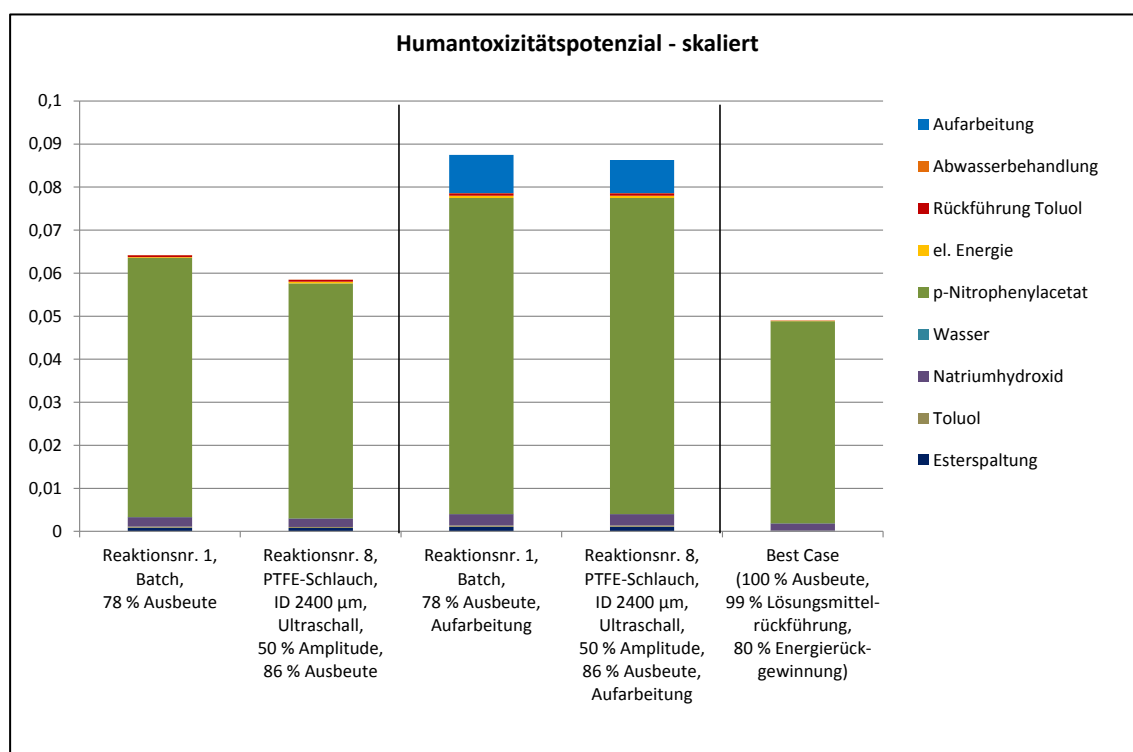


Abbildung 50: Humantoxizitätspotenzial für die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (ohne und mit Aufarbeitung)

10.2.3.2 Weitere Umweltbelastungspotenziale

Die zusammenfassende Darstellung der weiteren Umweltbelastungspotenziale beruht ebenfalls auf der bereits genannten Normierung (Basis: Reaktion Nr. 2), wobei jedoch die kontinuierliche Reaktionsführung im Glasmikroreaktor (ID 800 µm) ohne

Ultraschall-Eintrag nicht in die Diagramme aufgenommen wurde, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

In Abbildung 51 (S. 148) sind die Ökotoxizitätspotenziale inklusive Humantoxizitätspotenzial dargestellt. Sie weisen ähnliche Trends auf wie die bereits diskutierten Wirkkategorien und hängen stark von den erzielten Reaktionsausbeuten ab, so dass die geringsten Ökotoxizitätspotenziale für die Szenarien *Best Case* sowie „PTFE-Schlauch, ID 2400 µm, Ultraschall, 50 % Amplitude, 86 % Ausbeute“ (Reaktionsnr. 8 ohne Aufarbeitung), „Batch, 78 % Ausbeute“ (Reaktionsnr. 1) und „PTFE-Schlauch, ID 2400 µm, Ultraschall, 100 % Amplitude, 87 % Ausbeute“ (Reaktionsnr. 9) zu finden sind. In dieser Darstellung spiegelt sich auch der geringe Beitrag der Aufarbeitung zum Humantoxizitätspotenzial wider, während für die weiteren Ökotoxizitätspotenziale deutliche Beiträge dieses nachgelagerten Prozessschrittes gegenüber der eigentlichen Reaktion abgeleitet werden können.

Weitere Umweltwirkpotenziale sind in Abbildung 52 (S. 149) zusammengefasst. Auch hier ist auffällig, dass die Szenarien unter Berücksichtigung der hypothetischen Aufarbeitungsprozedur einen signifikanten Beitrag zu den Wirkkategorien „Treibhauspotenzial“, „Kumulierter Energieaufwand“, „Landnutzung“ und „Abbau abiotischer Ressourcen“ aufweisen. Dieses Ergebnis resultiert aus dem erhöhten Energiebedarf der jeweiligen Szenarien zur Einengung der wässrigen Phase.



Abbildung 51: Ökotoxizitätspotenziale für die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (HTP – Humantoxizitätspotenzial, MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial)



Abbildung 52: Weitere Umweltwirkpotenziale für die Esterspaltung von *p*-Nitrophenylacetat (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

10.2.4 Bewertung der Datenqualität

Die für die ökologische Bewertung der zweiten Referenzreaktion (Verseifung von *p*-Nitrophenylacetat) herangezogenen Daten wurden hinsichtlich ihrer Qualität in Tabelle 19 charakterisiert. In diesem Fallbeispiel entfällt die Bewertung der externen Referenzreaktion, da durch Literaturrecherchen^[177, 216] ermittelt wurde, dass das Produkt der Reaktion (Na-*p*-Nitrophenolat) das Intermediat zur technischen Synthese von *p*-Nitrophenylacetat ist. Eine Bewertung dieser Reaktion zur Ableitung ökologischer Optimierungspotenziale erschien somit als nicht sinnvoll.

Tabelle 19: Pedigree-Matrix zur Einschätzung der Datenqualität in Fallbeispiel 2

| Daten | Bewertungskriterien | | | |
|---|---------------------|-----------------|-----------------|------------|
| | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
| Externe Referenzreaktion | entfällt | | | |
| Interne Referenzreaktion | | | | |
| - Energiebedarf | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Reaktionsausbeute | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 3 | 5 | 1 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | | | | |
| - Energiebedarf | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Reaktionsausbeute | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | 3 | 5 | 1 | 1 |
| Produktisolierung/Aufarbeitung im Labormaßstab | | | | |
| - Energiebedarf | 3 | 4 | 5 | 1 |
| - Substanzmengen Hilfsstoffe/Lösungsmittel | 3 | 4 | 5 | 1 |
| - Aufarbeitungsverluste | 3 | 4 | 5 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln/ Hilfsstoffen | 3 | 5 | 5 | 1 |

Für die interne Referenzreaktion sowie die Prozessentwicklung wurden zeitnah experimentelle Ergebnisse zur ökologischen Bewertung zur Verfügung gestellt. Diese Ergebnisse enthielten neben den eingesetzten Substanzmengen und der Reaktionsausbeute Angaben zum jeweiligen Energieverbrauch der Experimente, der für Thermostat und Fördereinheiten getrennt angegeben wurde.

Die Bestimmung der Reaktionsausbeute erfolgte jedoch stets aus der Reaktionslösung heraus. Daher wurde für alle Reaktionen zumindest eine Rückführung des organischen Lösungsmittels Toluol auf Basis der Wärmekapazität abgeschätzt. Darüber hinaus wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern eine mögliche Aufarbeitungsprozedur

theoretisch erarbeitet und in die ökologische Bewertung von zwei ausgewählten Reaktionen einbezogen. Der entsprechende Energiebedarf wurde wiederum anhand thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt.

10.3 Ergänzungen zu Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

10.3.1 Datenbasis

Als Grundlage für die ökologische Bewertung im Projekt TRANSKAT dienten zwei an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz angefertigte Diplomarbeiten ^[179, 180] sowie persönlich übermittelte Reaktionsdaten. Die speziellen, für die ökologische Bewertung herangezogenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 11 in Abschnitt 5.3.1 dargelegt. Die Standardreaktionsbedingungen, die sowohl den diskontinuierlichen als auch den kontinuierlichen Prozessen zu Grunde liegen, sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Standardreaktionsbedingungen für die diskontinuierliche und kontinuierliche Prozessführung in Fallbeispiel 3

| | Diskontinuierliche Verfahrensweise | Kontinuierliche Verfahrensweise |
|-----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Wässrige Phase | 10 mL | 0,3 mL/min |
| Phenol | 1,5 mmol | 0,3 mol/L |
| NaOH | 1,75 mmol | 0,35 mol/L |
| PT-Kat. (IL) | 0,1 mmol | 0,01 mol/L |
| Toluol | 50 mL | 0,9 mL/min |
| Benzoylchlorid | 1,5 mmol | 0,1 mol/L |

Als Phasentransfer-Katalysatoren wurden in der diskontinuierlichen Synthese zunächst Benzyltributylammoniumbromid [BnTBA]Br (1 μ mol/Ansatz) sowie die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][EtSO₄], [BMIM]Cl und [HMIM]Br eingesetzt. Angesichts der Datenverfügbarkeit wurden jedoch nur die Vorketten der ionischen Flüssigkeiten, die in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) synthetisiert wurden, in die Betrachtungen einbezogen. Auch die ionischen Flüssigkeiten [C₁₈MIM]Br und [MIM][BuSO₃] wurden im Vorfeld der mikroreaktionstechnischen Untersuchungen an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz synthetisiert und anhand der Synthesevorschriften in die ökologische Bewertung aufgenommen.

So wurde [BMIM]Cl durch verschiedene kontinuierliche Synthesen von 1-Methylimidazol und Butylchlorid, z. B. in äquimolaren Mengen bei 150 °C und 7 bar im Mikroreaktor mit einer Ausbeute von 82 % hergestellt. ^[180, 218] Weiterhin wurde auch [HMIM]Br durch kontinuierliche Synthese im Mikroreaktor aus 1-Methylimidazol und Hexylbromid bei 120 °C mit einer Ausbeute von 100 % bezogen auf 1-Methylimidazol erhalten. ^[180] Für die Synthese von [EMIM][EtSO₄] aus 1-Methylimidazol und Diethylsulfat wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Löwe (Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) verschiedene Verfahrensalternativen verwendet. Auf Grund der besseren Datenverfügbarkeit bezüglich des Energieverbrauchs wurde die diskontinuierliche Synthese im Drei-Halskolben bei 7 bis 50 °C innerhalb von 5 bis 6 Stunden (stufenweise Erwärmung je nach Reaktionsfortschritt), mit der eine Ausbeute von 92 % erzielt wurde, für die ökologische Bewertung herangezogen. ^[180] Auch [C₁₈MIM]Br

wurde mittels diskontinuierlicher Synthese bei 90 °C in 48 Stunden aus Octadecylbromid und 1-Methylimidazol mit einer Ausbeute von 52 % erhalten.^[179] Hingegen erfolgte die Synthese von [MIM][BuSO₃] aus 1-Methylimidazol und 1,4-Butansulton im halbkontinuierlichen Verfahren, in dem die Edukte in siedendes Toluol getropft wurden. Die Ausbeute betrug hierbei ca. 55 %.^[179]

Eine Abschätzung der Toxizitätsdaten mit Hilfe von Sicherheitsdatenblättern erwies sich für die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten als schwierig, da Angaben zur akuten bzw. chronischen Toxizität teilweise noch nicht erhoben wurden und die Zuordnung zu einer Wassergefährdungsklasse häufig anhand von Selbsteinstufungen vorgenommen wurde. Die ionische Flüssigkeit [BMIM]Cl wird als toxisch (LD₅₀ Ratte weiblich oral 50-300 mg/kg), reizend sowie stark wassergefährdend (WGK 3) eingestuft.^[219] Hingegen gilt [C₁₈MIM]Cl, das kommerziell verfügbare Analogon zu dem im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Katalysator [C₁₈MIM]Br, als gesundheitsgefährdend (keine Angabe von LD₅₀-Werten) und reizend, während keine Angaben zur Wassergefährdungsklasse vorliegen.^[220] Auch [EMIM][EtSO₄] wird als gesundheitsgefährdend (akute Toxizität 4, LD₅₀ Ratte oral > 2000 mg/kg) und als schwach wassergefährdend (WGK 1) klassifiziert.^[221] Allerdings ist das Edukt Diethylsulfat zur Darstellung von [EMIM][EtSO₄] toxisch (akute Toxizität 3, LD₅₀ Ratte oral 880 mg/kg), ätzend sowie krebserregend^[186], so dass zumindest im Rahmen der Synthese von [EMIM][EtSO₄] hohe Anforderungen an die Sicherheitsvorkehrungen zu stellen sind. Für [MIM][BuSO₃] und [HMIM]Br konnten keine Aussagen zur Toxizität sowie zur Wassergefährdungsklasse ermittelt werden.

Neben den ionischen Flüssigkeiten wurde auch die Bereitstellung des Eduktes Benzoylchlorid anhand von Literaturwerten in der ökologischen Bewertung erfasst, da diese Substanz nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank verfügbar war. Benzoylchlorid wird kommerziell durch die Hydrolyse von Benzotrichlorid gewonnen^[222] oder kann durch Gasphasen-Chlorierung von Benzaldehyd in Stickstoff-Atmosphäre bei 325 °C hergestellt werden^[223]. Letztere Synthesevariante wurde in Anbetracht der besseren Datenverfügbarkeit für die Bilanzierung dieses Ausgangsstoffes verwendet. Benzoylchlorid gilt als gesundheitsgefährdend (akute Toxizität 4, LD₅₀ Ratte oral 1900 mg/kg) und ätzend sowie schwach wassergefährdend (WGK 1).^[224] Bei der Handhabung sollte daher ein direkter Hautkontakt vermieden werden.

10.3.2 Weitere ökologische Aspekte

10.3.2.1 *Humantoxizitätspotenzial der kontinuierlichen Reaktionen im Labormaßstab sowie der konventionellen industriellen Herstellung*

In Abbildung 53 (S. 155) ist exemplarisch das Humantoxizitätspotenzial ausgewählter kontinuierlich geführter Synthesen im Labormaßstab sowie das Humantoxizitätspotenzial der industriellen Herstellung von Phenylbenzoat zusammengefasst. Das Humantoxizitätspotenzial der Reaktionen im Labormaßstab wird sowohl vom Energie-

bedarf als auch von der Bereitstellung des Eduktes Phenol dominiert. Bei Verwendung von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase (Reaktionsnr. 7 und 8) trägt jedoch die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit maßgeblich zum Humantoxizitätspotenzial der Reaktion bei. Weiterhin kann aus der Abbildung nochmals deutlich die Abhängigkeit des Umweltbelastungspotenzials von der Reaktionsausbeute entnommen werden.

Weiterhin ist die Bedeutung der Berücksichtigung der Aufarbeitungsprozedur in der ökologischen Bewertung zu erkennen: Bei alleiniger Bewertung der Reaktion wäre die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [MIM][BuSO₃] (Reaktionsnr. 6) die ökologisch günstigste Synthesevariante. Unter Einbezug der Aufarbeitungsprozedur zeigt sich jedoch, dass es ökologisch vorteilhafter ist, eine geeignete ionische Flüssigkeit in größeren Mengen bzw. als eigenständige Phase einzusetzen und diese nach der Reaktion effizient zurückzuführen (Reaktionsnr. 8, Aufarbeitung).

Für die konventionelle Herstellung von Phenylbenzoat im Industriemaßstab, die anhand der Patentschriften US 2 345 006 ^[158] sowie US 3 772 389 ^[159] abgeschätzt wurden, wurde ebenfalls Phenol als dominierender Einflussfaktor auf das Humantoxizitätspotenzial identifiziert. Allerdings weist im Industriemaßstab die Energie der peripheren Geräte einen geringeren Beitrag zum Humantoxizitätspotenzial der Synthese von Phenylbenzoat auf als im Labormaßstab.

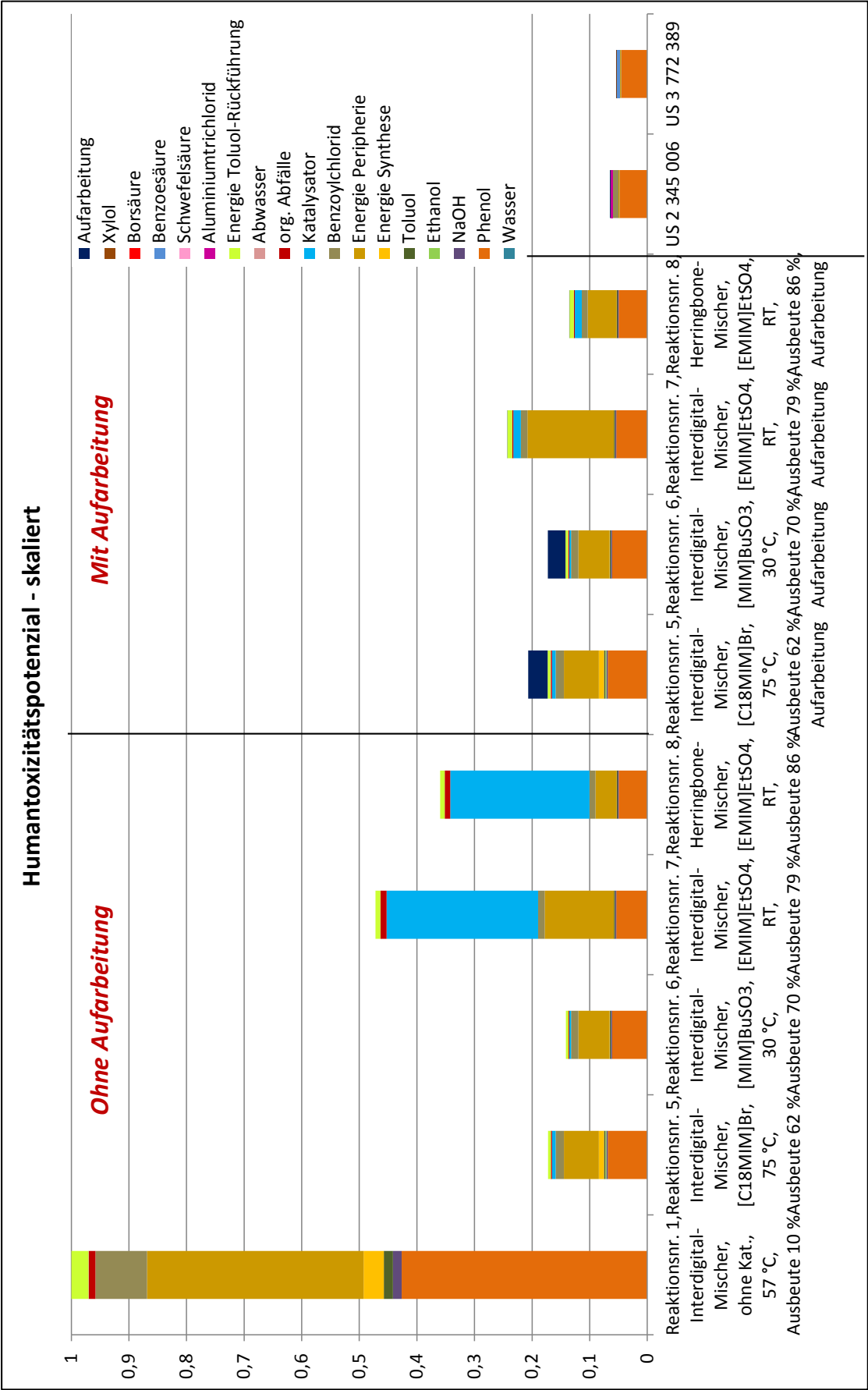


Abbildung 53: Humantoxizitätspotenzial ausgewählter kontinuierlich geführter Synthesen ohne und mit Berücksichtigung der Aufarbeitungsprozedur im Vergleich zur industriellen Herstellung von Phenylbenzoat

10.3.2.2 Weitere Umweltbelastungspotenziale

Weitere Ökotoxizitätspotenziale der betrachteten kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat sind in Abbildung 54 (S. 157) aggregiert dargestellt. In dieser Darstellung weist die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer ohne Einsatz eines Katalysators ebenfalls das höchste Umweltbelastungspotenzial auf, so dass sie als rote Linie am äußeren Rand des Diagramms gekennzeichnet ist. Alle weiteren Szenarien ordnen sich, wie bereits anhand des Treibhaus- und Humantoxizitätspotenzials dargestellt, entsprechend ihres Umweltbelastungspotenzials ein, wobei die kontinuierliche Synthese im *Herringbone*-Mischer unter Verwendung von [EMIM][EtSO₄] und Rückführung der ionischen Flüssigkeit als ökologisch günstigstes Szenario in der Mitte des Diagramms zu finden ist.

Ein ähnliches Bild stellt sich auch in Abbildung 55 (S. 158) dar, in der alle weiteren Umweltbelastungspotenziale inklusive Treibhauspotenzial zusammengefasst sind. Allerdings ist hier zu bemerken, dass aus den kontinuierlichen Synthesen unter Einsatz von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase im Interdigital- sowie im *Herringbone*-Mischer ohne Rückführung der ionischen Flüssigkeit (gekennzeichnet mit *) sehr hohe Eutrophierungs- und Versauerungspotenziale resultieren. Die entsprechenden Grafen in Abbildung 55 wurden daher aus Gründen der Übersicht jeweils auf 1 festgesetzt. Das Versauerungspotenzial für die Verwendung von [EMIM][EtSO₄] liegt etwa um einen Faktor von 2 höher im Vergleich zur kontinuierlichen Synthese im Interdigital-Mischer ohne Verwendung eines Phasentransfer-Katalysators und das entsprechende Eutrophierungspotenzial ist um einen Faktor von etwa 6 erhöht. Die hohen Werte für das Versauerungs- und Eutrophierungspotenzial werden maßgeblich durch die Bereitstellung von Glyoxal in der Vorkette von 1-Methylimidazol verursacht. Da der dominante Einfluss der Bereitstellung dieses Eduktes durch eine effiziente Rückführung der ionischen Flüssigkeit deutlich gesenkt werden kann, sollte dieses Resultat bei der Umsetzung der Reaktion berücksichtigt werden.



Abbildung 54: Ökotoxizitätspotenziale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat (HTP – Humantoxizitätspotenzial, MAETP – Marines Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Boden-Ökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial)

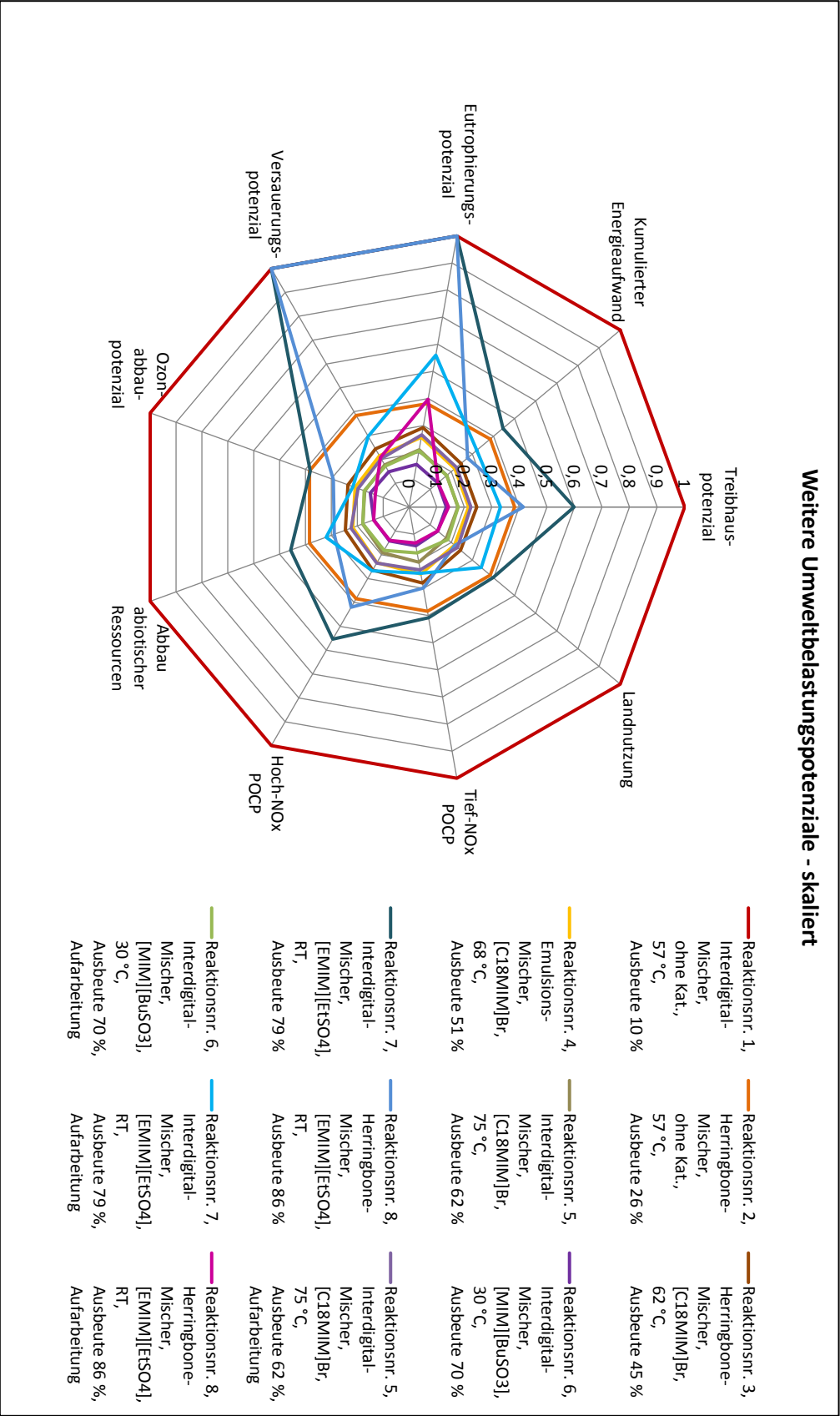


Abbildung 55: Weitere Umweltwirkpotenziale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat (* - Festsetzung von Eutrophierungs- und Versauerungspotenzial auf 1 zur besseren Übersicht – tatsächliche Werte Eutrophierungspotenzial: 2,1 bzw. 1,8 im Interdigital- bzw. *Herringbone*-Mischer ohne Rückführung von [EMIM][EtSO₄], Versauerungspotenzial: 6,2 bzw. 5,6 im Interdigital- bzw. *Herringbone*-Mischer ohne Rückführung von [EMIM][EtSO₄]; POCP-Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

10.3.2.3 Vergleich der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Eine Gegenüberstellung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten anhand ihrer jeweiligen Umweltbelastungspotenziale, die aus den Vorketten resultieren, können in aggregierter Form Abbildung 56 entnommen werden. Der Vergleich beruht auf der Bereitstellung von jeweils 1 mol ionischer Flüssigkeit.

Infolge des hohen Energiebedarfs zur Herstellung von $[C_{18}MIM]Br$ stellt sich diese ionische Flüssigkeit als ökologisch ungünstigster Phasentransfer-Katalysator innerhalb der betrachteten Alternativen dar. Die Vorketten der Edukte 1-Methylimidazol sowie 1,4-Butansulton führen ebenfalls zu vergleichsweise hohen Umweltwirkpotenzialen von $[MIM][BuSO_3]$. Aus der Vorkette von 1,4-Butansulton resultieren auch die höheren Umweltbelastungspotenziale in den Wirkkategorien Ozonabbau-potenzial und Boden-Ökotoxizitätspotenzial (TETP). Hingegen weisen die ionischen Flüssigkeiten $[BMIM]Cl$, $[HMIM]Br$ sowie $[EMIM][EtSO_4]$ deutlich geringere Umweltbelastungspotenziale auf, die sich untereinander stark ähneln. Die Verwendung von $[EMIM][EtSO_4]$ als Lösungsmittel scheint daher bei effizienter Rückführung ökologisch vertretbar zu sein.

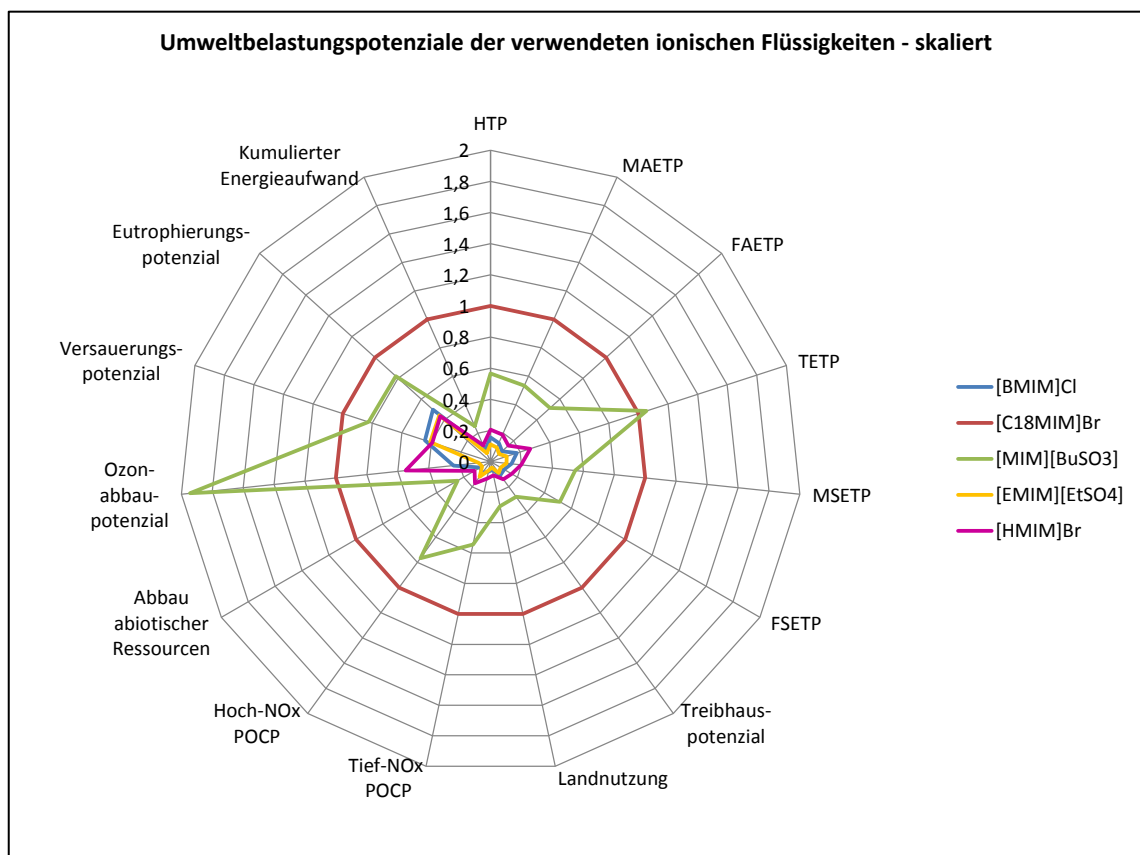


Abbildung 56: Gegenüberstellung der ionischen Flüssigkeiten anhand der Umweltbelastungspotenziale, die aus der Bereitstellung von jeweils 1 mol Substanz resultieren (HTP – Humantoxizitätspotenzial, MAETP – Marines Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Boden-Ökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, POCP – Bildungspotenzial photochemischer Oxidantien)

10.3.3 Bewertung der Datenqualität

Die für die ökologische Bewertung in Fallbeispiel 3 herangezogenen Daten wurden hinsichtlich ihrer Aussagekraft in Tabelle 21 anhand der Pedigree-Matrix charakterisiert. Die Datenqualität für die externe Referenzreaktion konnte hier durch den Rückgriff auf die mit Hilfe der *Scale-up*-Berechnungen abgeschätzten industriellen Prozesse deutlich besser bewertet werden als im Fallbeispiel 1. In den Patentschriften wurden die Verfahren zur Synthese von Phenylbenzoat jeweils nur im Labormaßstab beschrieben. Mit Hilfe der Berechnungen für den industriellen Maßstab können jedoch hieraus zuverlässigere Aussagen abgeleitet werden als im Fallbeispiel 1.

Im Rahmen der internen Referenzreaktion sowie der Prozessentwicklung im Labormaßstab wurden die experimentellen Daten zeitnah anhand von Diplomarbeiten zur Verfügung gestellt. Allerdings enthielten diese Daten keine Angaben zum Energieverbrauch während der Reaktion. Durch den Anlagenhersteller mikroglass chemtech GmbH wurden jedoch die Leistungsaufnahmen der peripheren Geräte bei einem Volumenstrom von jeweils 1 mL/min gemessen und zur Verfügung gestellt. Der Energieverbrauch zum Aufheizen des Reaktionsgemisches wurde angesichts des hohen Energieverbrauchs des Thermostaten sowie zur Gewährleistung einer konsistenten Vorgehensweise anhand thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt.

Weiterhin erfolgte die Bestimmung der Reaktionsausbeute aus der Reaktionslösung heraus. Die Rückführung des organischen Lösungsmittels wurde daher ebenfalls anhand der Wärmekapazität von Toluol abgeschätzt. Für die Produktisolierung im Falle der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren wurde zusammen mit den Projektpartnern der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz eine hypothetische Prozedur zur Produktisolierung abgeleitet. Weiterhin wurden bereits einige Versuche zur Phasentrennung, Produktisolierung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit bei Zugabe von [EMIM][EtSO₄] als eigenständige Phase durchgeführt. Allerdings konnten im Rahmen dieser Versuche keine belastbaren Angaben zur Effizienz dieser Produktisolierung und Medienrückführung erhalten werden, so dass im Rahmen der ökologischen Bewertung zahlreiche Annahmen getroffen wurden.

Tabelle 21: Pedigree-Matrix zur Beurteilung der Datenqualität für die ökologische Bewertung in Fallbeispiel 3

| Daten | Bewertungskriterien | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
|---|---------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------|
| | | | | | |
| Externe Referenzreaktion | | | | | |
| - Energiebedarf | | 2 | 4 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | | 2 | 4 | 2 | 1 |
| - Produktausbeute | | 2 | 2 | 2 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | | 3 | 5 | 2 | 1 |
| - Produktisolierung | | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Interne Referenzreaktion | | | | | |
| - Energiebedarf | | 4 | 4 | 1 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | | 1 | 1 | 3 | 1 |
| - Produktausbeute | | 1 | 1 | 3 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | | 3 | 1 | 3 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | | | | | |
| 1) Verwendung von IL als PT-Katalysator | | | | | |
| - Energiebedarf | | 3 | 1 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Produktausbeute | | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmittel | | 3 | 1 | 3 | 1 |
| 2) Einsatz von IL als eigenständige Phase | | | | | |
| - Energiebedarf | | 3 | 1 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Ausgangsstoffe | | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Produktausbeute | | 1 | 1 | 2 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln | | 3 | 1 | 3 | 1 |
| Produktisolierung/Aufarbeitung im Labormaßstab | | | | | |
| - Energiebedarf | | 3 | 4 | 2 | 1 |
| - Substanzmengen Hilfsstoffe/Lösungsmittel | | 3 | 4 | 2 | 1 |
| - Aufarbeitungsverlust | | 3 | 5 | 2 | 1 |
| - Rückführung bzw. Entsorgung von Lösungsmitteln/ Hilfsstoffen | | 3 | 1 | 3 | 1 |

10.4 Grundlagen für die ökonomische Bewertung in Fallbeispiel 3 (TRANSKAT)

10.4.1 Ergänzungen zur Datenbasis

Zur Bewertung der Fixkosten im Rahmen der diskontinuierlichen Syntheseführung wurden die Anschaffungskosten für einen Standardlaborarbeitsplatz anhand von Versuchsbeschreibungen^[180] abgeschätzt (Tabelle 22). Die jeweiligen Nutzungsdauern wurden anhand eigener Erfahrungen abgeschätzt bzw. auf Basis gesetzlicher Gewährleistungsregelungen berücksichtigt.

Tabelle 22: Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Verfahrensweise im Labormaßstab

| Komponente | Fabrikat | Anzahl | Anschaffungspreis [EUR/Stück] |
|------------------------|---|--------|-------------------------------|
| 3-Hals-Kolben | 500 mL, reiss-laborbedarf.de, Best.-Nr. 134026244 | 1 | 41,00 |
| Rückflusskühler | Intensivkühler, 400 mm, neolab.de, Best.-Nr. E-1785 | 1 | 82,00 |
| Rührer | KPG-Rührer mit PTFE-Rührblatt, neolab.de, Best.-Nr. E-5023 | 1 | 50,00 |
| | Rührwerk IKA Eurostar digital, VWR, Art.-Nr. 441-2420, 75 W | 1 | 1153,00 |
| Zubehör Rührer | Kreuzmuffe, Spannhalter, Plattenstativ (Höhe 1 m), Rührwellenschutz | 1 | 544,00 |
| Stativklemmen | VWR, Best.-Nr. 241-0013, 5 Stück | 2 | 15,00 |
| Stativmuffen | VWR, Best.-Nr. 241-7228 | 2 | 13,70 |
| Heizelement | Magnetrührer mit Heizung, neolab.de, Best.-Nr. 7-8090, 630 W | 1 | 681,00 |
| Scheidetrichter | 500 mL, reiss-laborbedarf.de, Best.-Nr. 114112144 | 1 | 52,30 |
| Rundkolben | 500 mL, reiss-laborbedarf.de, Best.-Nr. 134020244 | 1 | 15,20 |
| Tropftrichter | 100 mL, reiss-laborbedarf.de, Best.-Nr. 134042236 | 1 | 57,27 |

Der Aufbau der kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktionsanlage sowie die voraussichtlichen Wartungskosten und die erwartete Lebensdauer wurden durch die Projektpartner mikrogas chemtech GmbH, Mainz,^[190] mitgeteilt. Im Laufe des Kooperationsprojektes erfolgte eine sukzessive Anpassung des Basisaufbaus entsprechend den jeweiligen Anforderungen der untersuchten Phasentransfer-Katalyse. So wurde der Thermostat durch eine elektrisch betriebene Heizpatrone ersetzt. Weiterhin wurden ein Phasentrenn-Modul mit weiterer Pumpe zur Gewährleistung eines stabilen Flusses nach dem Phasentrenn-Modul sowie ein Viskositätssensor und ein Auffangbehälter für die Rückführung der ionischen Flüssigkeit ergänzt. Diese Änderungen wurden in die

Kostenabschätzung schrittweise entsprechend des jeweiligen Kenntnisstandes eingearbeitet (Tabelle 14, Abschnitt 6.1.1).

Im Rahmen der Gegenüberstellung mit der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat im Industriemaßstab wurden statt Katalogpreisen, die für Absatzmengen im Forschungsmaßstab kalkuliert sind, Preise für technische Absatzmengen herangezogen. Allerdings sind Informationen hierzu meist sehr sensibel und kaum frei verfügbar. Daher wird in Tabelle 23 nur eine kleine Auswahl von Chemikalienpreisen für industrielle Absatzmengen mit den jeweiligen Katalogpreisen der Substanzen verglichen. Auf diese Weise kann zumindest ein Einblick in die Preisspanne von Chemikalien in Abhängigkeit von der Absatzmenge gewonnen werden.

Tabelle 23: Chemikalienpreise für industrielle Absatzmengen ^[195] im Vergleich zum Katalogpreis (Absatzmengen in chemischer Forschung) ^[187]

| Substanz | Preis [€/kg] (industrielle Absatzmenge) | Katalogpreis [€/kg] |
|-----------------|---|---------------------|
| Ethanol | 0,68 | 28,63 |
| Aceton | 0,85 | 5,17 |
| Xylol | 0,67-0,74 | 6,20 |
| Toluol | 0,70 | 24,17 |
| Natriumhydroxid | 0,20 | 22,34 |

10.4.2 Datenqualität der Kostenabschätzung

Neben der Datenbasis für die ökologische Bewertung wurden in diesem Fallbeispiel weiterhin Daten für die Kostenbewertung erhoben. Die Qualität der entsprechenden Datengrundlage wurde ebenfalls mit Hilfe einer Pedigree-Matrix evaluiert (Tabelle 24).

Im Rahmen der externen Referenzreaktion konnten neben den Angaben zum Substanzverbrauch im industriellen Maßstab auch Angaben zu den jeweiligen Kosten der in Form von aus Patentschriften abgeleiteten Herstellungsverfahren für Phenylbenzoat erhalten werden. Die Kosten für die interne Referenzreaktion sowie die Prozessentwicklung wurden auf Basis von experimentellen Ergebnissen mit Hilfe von Katalogpreisen kalkuliert. Darüber hinaus stellten die Projektpartner Abschätzungen für den jeweiligen Personalaufwand sowie die Anschaffungs- und Instandhaltungskosten der im Rahmen dieses Projektes entwickelten mikroreaktionstechnischen Anlage zur Verfügung. Zur Kostenabschätzung der Produktisolierung wurde jedoch auf Grund der geringen Datenverfügbarkeit auf zahlreiche Annahmen zurückgegriffen.

Tabelle 24: Pedigree-Matrix zur Beurteilung der Datenqualität für die Kostenabschätzung in Fallbeispiel 3

| Daten | Bewertungskriterien | | | |
|--|---------------------|-----------------|-----------------|------------|
| | Kontextbezug | Zuverlässigkeit | Vollständigkeit | Aktualität |
| Externe Referenzreaktion | | | | |
| - Materialkosten | 2 | 2 | 2 | 1 |
| - Energiekosten | 3 | 2 | 2 | 1 |
| - Personalkosten | 2 | 2 | 2 | 1 |
| - Fixkosten | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Interne Referenzreaktion | | | | |
| - Materialkosten | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Energiekosten | 3 | 1 | 1 | 1 |
| - Personalkosten | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Fixkosten | 3 | 2 | 2 | 1 |
| Prozessentwicklung im Labormaßstab | | | | |
| - Materialkosten | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - Energiekosten | 3 | 1 | 2 | 1 |
| - Personalkosten | 3 | 1 | 1 | 1 |
| - Fixkosten | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Produktisolierung/Aufarbeitung im Labormaßstab | | | | |
| - Materialkosten | 1 | 2 | 2 | 1 |
| - Energiekosten | 1 | 3 | 2 | 1 |
| - Personalkosten | 3 | 3 | 2 | 1 |
| - Fixkosten | 1 | 3 | 2 | 1 |

10.5 Fragebogen für die ökologische Bewertung

Reaktionsgleichung (Beispielreaktion):

Funktionelle Einheit (FE):

Die Funktionelle Einheit dient als Vergleichsbasis für die Gegenüberstellung konventioneller Verfahrensweisen mit der im Projekt entwickelten Prozessführung. Wichtig ist die Festlegung eines geeigneten Maßstabs (Labor-/ industrielle Synthese).

Was ist sowohl in der kontinuierlichen Prozessführung als auch im Batch-Prozess realistisch? z. B. 1000 kg, 1 kg, 100 g Reaktionsprodukt

Gibt es weitere Nebenprodukte?

Durchführung der Reaktion (Batch-Verfahren):

Temperatur [°C]

Reaktionsdauer [min]

Druck [bar]

| Komponente | Name | Menge [g] oder Konzentration [mol/L] |
|---------------------|------|--------------------------------------|
| Lösungsmittel | | |
| Edukt | | |
| | | |
| Katalysator | | |
| Weitere Hilfsstoffe | | |

Durchführung der Reaktion (kontinuierliche Prozessführung):

Temperatur [°C]

Druck [bar]

| Komponente | Name | Volumenstrom [mL/h] bzw. Konzentration [g/L] |
|---------------------|------|--|
| Lösungsmittel | | |
| Edukt | | |
| | | |
| Katalysator | | |
| Weitere Hilfsstoffe | | |

Reaktorperipherie:

| Komponente | Gerätetyp | Leistungsaufnahme [W] |
|------------------------------------|-----------|-----------------------|
| z. B. Pumpe, Mikrowelle, Rührtisch | | |
| | | |

Bitte für kontinuierliche und stationäre (Batch) Betriebsweise getrennt erfassen.

Energiebedarf der Einzelkomponenten [kWh]:

Das Energiemessgerät sollte vor Start der Reaktion angeschlossen und mehrmals abgelesen werden.

Phase 1: Einschalten der Geräte bis zur Einstellung der gewünschten Reaktionsparameter (Temperatur, Druck)

*Phase 2: Durchführung der Reaktion (**inklusive Phase 1**)*

Gesamtenergiebedarf: Nach Abschalten der Peripherie (inklusive Phasen 1 und 2)

| Komponente | Energiebedarf Phase 1 | Energiebedarf Phase 2 | Gesamtenergiebedarf |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Pumpe, Mikrowelle etc. | | | |
| | | | |

Ausbeute an Zielprodukt :

Vor der Aufarbeitung

Nach der Aufarbeitung

Aufarbeitung:

Art der Aufarbeitung (Extraktion, Destillation, Umkristallisation)

Lösemittel (Art, Menge)

Rückführung von Lösungsmitteln

Energiebedarf, z. B. für Destillation [kWh]

| Komponente | Energiebedarf Phase 1 | Energiebedarf Phase 2 | Gesamtenergiebedarf |
|------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| | | | |
| | | | |

Prozessabfälle:

| Art | Menge | Entsorgung [ja/ nein, siehe Rückführung] |
|-----|-------|---|
| | | |
| | | |

Rückführung von Lösungsmitteln, Katalysatoren etc.:

Art (Destillation, Extraktion etc.)

Hilfsstoffe (z. B. Lösungsmittel – Art und Menge)

Energiebedarf [kWh]

| Komponente | Energiebedarf Phase 1 | Energiebedarf Phase 2 | Gesamtenergiebedarf |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| Pumpe, Mikrowelle etc. | | | |
| | | | |

10.6 Fragebogen für die ökonomische Bewertung

Die vorgeschlagenen Tabellen stellen keinen Anspruch auf Vollständigkeit und können je nach Bedarf gekürzt oder ergänzt werden.

1) Ermittlung der variablen Kosten

Kosten für Chemikalienbedarf:

Insbesondere bei Feinchemikalien (Edukte, Hilfsstoffe, Katalysatoren etc.) ist die Angabe der bestellten Substanzmenge sowie des Anbieters hilfreich, da die Preise für unterschiedliche Mengen bzw. auch von Anbieter zu Anbieter stark schwanken können.

| Substanz | Spezifikation (p. a., 30 % in Wasser etc.) | Menge (bestellt) [g, mL] | Preis pro Menge [€] | Lieferant/Katalog (Merck, Fluka, Sigma Aldrich...) |
|------------------|--|--------------------------------|------------------------|--|
| Phenol | | | | |
| Benzoylchlorid | | | | |
| Natriumhydroxid | | | | |
| Toluol | | | | |
| 1-Methylimidazol | | | | |
| Diethylsulfat | | | | |

Personalkosten für Batch-Synthese:

Wieviel Zeit wird zum Vorbereiten der Synthese benötigt? (Einwaagen, Befüllen des Reaktionsgefäßes etc.) [min]

Reaktionsdauer: [min]

Ist während der Reaktionsdauer eine ständige Überwachung der Reaktion nötig? [ja/nein]

Wenn ja: - Wie oft wird die Reaktion kontrolliert? [x/h]

- In welcher Art erfolgt die Reaktionskontrolle? (visuelle Prüfung, Überprüfung mittels Dünnschichtchromatografie etc.)

- Dauer pro Überwachungsvorgang (1 min, 5 min...): [min]

Personalkosten für kontinuierliche Synthese:

Wieviel Zeit wird zum Anfahren der Anlage benötigt?

- Vorbereitung der Eduktlösungen und Befüllen von Vorratsgefäßen: [min]

- Einstellung stationärer Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Volumenstrom etc.): [min]

Wie hoch ist der Überwachungsaufwand?

- Häufigkeit (z. B. einmal pro Stunde): [x/h]

- Dauer pro Überwachungsvorgang (1 min, 5 min...): [min]

(Geschätzter) Aufwand für die Aufarbeitung

Erfolgt die Produktisolierung und/oder Lösungsmittel- bzw. Katalysatorrückgewinnung sowohl bei der Batch-Synthese als auch bei der kontinuierlichen Synthese in gleicher Weise, ist hier nur einmal die Angabe für den entsprechenden Aufwand erforderlich. Anderenfalls bitte für beide Verfahrensweisen getrennt angeben.

a. Produktisolation

Art der Isolation/Aufarbeitung (z. B. Extraktion, Destillation, Säulenchromatografie):

Lösungsmittel/Substanzen (Art, Menge, siehe Tabelle):

| Substanz | Spezifikation (p. a., 30 % in Wasser etc.) | Menge (bestellt) [g, mL] | Preis pro Menge [€] | Lieferant/Katalog (Merck, Fluka, Sigma Aldrich...) |
|----------|--|--------------------------------|------------------------|--|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Zeitlicher Aufwand/Dauer: [min]

b. Lösungsmittel- und Katalysatorrückgewinnung

Art der Rückgewinnung (Destillation, Rektifikation):

Umkristallisieren des Katalysators? (IL $[C_{18}MIM]Br$ sowie $[MIM][BuSO_3]$, $[EMIM][EtSO_4]$)

- Art des Lösungsmittels:
- Menge Lösungsmittel: [mL oder g]
- Zeitlicher Aufwand/Dauer: [min]

2) Ermittlung der Fixkosten

a. Batch-Synthese der Veresterung von Phenol mit Benzoylchlorid zu Phenylbenzoat

| Komponente | Fabrikat und ggf. Leistungsaufnahme [W] | Anschaffungspreis pro Stück [€/St.] | Lebensdauer [Jahre] |
|--|--|--|------------------------|
| 3-Halskolben, 100 mL | | | |
| Rückflusskühler | | | |
| Rührer | | | |
| Heizelement (Rührtisch, Heizpilz etc.) | | | |

b. Kontinuierliche Synthese / Kosten für Mikroreaktor-Anlage

| Komponente | Fabrikat und ggf. Leistungsaufnahme [W] | Anschaffungspreis pro Stück [€/St.] | Wartungskosten [€/a] | Lebensdauer [Jahre] |
|------------------------------------|---|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| Zahnradpumpe (Heiz-/Kühlkreislauf) | | | | |
| Polystat | | | | |
| Kolbenpumpe | | | | |
| Ventile (Anzahl) | | | | |
| Steuerung (Sensoren, PC, Software) | | | | |
| Bodenplatte + Edelstahlwanne | | | | |
| Mikroreaktor | | | | |
| Schläuche (Anzahl, Länge) | | | | |

Bitte diese Angaben abschätzen, sofern die Lebensdauern und Wartungszyklen der einzelnen Anlagenkomponenten nicht genau bekannt sind.

11 Referenzen

- [1] U. Müller-Eisen, H. Hulpke: *Sustainability and the Chemical Industry – Ethical Aspects and Approaches*, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, DVD 2009
- [2] *Our Common Future – Report of the World Commission on Environment and Development*, Vereinte Nationen (Hrsg.), 1987,
http://www.unric.org/html/german/entwicklung/rio5/brundtland/A_42_427.pdf,
abgerufen am 19.11.2010
- [3] H. C. von Carlowitz: *Sylvicultura oeconomica: Anweisung zur wilden Baumzucht*, Reprint der Ausgabe von 1773, Leipzig, Braun, bearbeitet von K. Irmer und A. Kießling, TU Bergakademie Freiberg, Akademische Buchhandlung Freiberg, 2000
- [4] *Rio-Erklärung über Umwelt und Entwicklung*, Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung, Vereinte Nationen (Hrsg.), 1992,
<http://www.un.org/Depts/german/conf/agenda21/rio.pdf>, abgerufen am 19.11.2010
- [5] *Agenda 21*, Konferenz der Vereinten Nationen für Umwelt und Entwicklung, Rio de Janeiro, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Köllen Druck+Verlag GmbH, Bonn, 1992
- [6] J. B. Guinée, R. Heijungs, G. Huppes, A. Zamagni, P. Masoni, R. Buonomici, T. Ekvall, T. Rydberg: *Life Cycle Assessment: Past, Present, and Future*, Environmental Science and Technology, 45, 90-96, 2011
- [7] DIN EN ISO 14040: Umweltmanagement, Ökobilanz, *Grundsätze und Rahmenbedingungen*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [8] DIN EN ISO 14044: Umweltmanagement, Ökobilanz, *Anforderungen und Anleitung*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V.; Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [9] A. Ciroth, G. Huppes, W. Klöpffer, I. Rüdener, B. Steen, T. Swarr (Hauptautoren): *Environmental Life Cycle Costing*, D. Hunkeler, K. Lichtenvort, G. Rebitzer (Hrsg.), Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida, 2008, ISBN 978-1-4200-5470-5
- [10] DIN EN 60300-3-3: Zuverlässigkeitsmanagement – Teil 3-3: *Anwendungsleitfaden – Lebenszykluskosten*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2004

- [11] *Beschaffung, Betrieb und Instandhaltung von Produktionsmitteln unter Anwendung von Life Cycle Costing (LCC)*, VDI-Richtlinie 2884, Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Düsseldorf, 2005
- [12] *Guidelines for Social Life Cycle Assessments of products*, UNEP/SETAC Life Cycle Initiative (Hrsg.), ISBN 978-92-807-3021-0, 2009
- [13] T. E. Swarr: *Social life cycle assessment – could you repeat the question?*, International Journal of Life Cycle Assessment, 14, 285-289, 2009
- [14] A. Jorgensen, M. Finkbeiner, M. S. Jorgensen, M. Z. Hauschild: *Defining the baseline in social life cycle assessment*, International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 376-384, 2010
- [15] L. C. Dreyer, M. Z. Hauschild, J. Schierbeck: *Characterisation of social impacts in LCA. Part 1: Development of indicators for labour rights*, International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 247-259, 2010
- [16] W. Klöpffer: *Life Cycle Assessment as Part of Sustainability Assessment for Chemicals*, Environmental Science & Pollution Research, 12, 173-177, 2005
- [17] K. Saur, G. Donato, E. Cobas Flores, P. Frankl, A. Astrup Jensen, E. Kituyi, K. M. Lee, T. Swarr, M. Tawfic, A. Tukker: *Draft Final Report of the LCM Definitions Study*, UNEP/SETAC Life Cycle Initiative (Hrsg.), 2003
- [18] J. Elkington: *cannibals with forks: the triple bottom line of the 21st century businesses*, Capstone Publishing Ltd., Oxford, ISBN 1-900961-27-X, 1997
- [19] <http://www.bottomline2.co.uk>, Centre for Sustainability Accounting Ltd. (Hrsg.), abgerufen am 20.12.2010
- [20] T. O. Wiedmann, M. Lenzen, J. R. Barrett: *Companies on the Scale – Comparing and Benchmarking the Sustainability Performance of Businesses*, Journal of Industrial Ecology, 13, 361-383, 2009
- [21] P. Archel, M. Fernández, C. Larrinaga: *The Organizational and Operational Boundaries of Triple Bottom Line Reporting: A Survey*, Environmental Management, 41, 106-117, 2008
- [22] *Was ist SEEBALANCE®?*, <http://www.basf.com/group/corporate/de/sustainability/eco-efficiency-analysis/seebalance>, abgerufen am 17.12.2010
- [23] http://www.ftse.com/Indices/FTSE4Good_Index_Series/index.jsp, abgerufen am 17.12.2010
- [24] <http://www.sustainability-index.com/>, abgerufen am 17.12.2010

-
- [25] *Dow Jones Sustainability Europe Indexes – Guide Book*, V 1.1, Stand: November 2010, <http://www.sustainability-index.com/>, abgerufen am 17.12.2010
- [26] *FTSE4Good Index Series – Inclusion Criteria*, FTSE The Index Company (Hrsg.), http://www.ftse.com/Indices/FTSE4Good_Index_Series/index.jsp, abgerufen am 17.12.2010
- [27] A. Azapagic: *Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation*, Chemical Engineering Journal, 73, 1-21, 1999
- [28] J. B. Guinée, R. Heijungs, R. Kleijn, E. van der Voet, A. de Koning, L. van Oers, A. Elshkaki, R. Huele, G. Huppes, S. Suh, A. Wegener Sleeswijk: *Human and Ecological Life Cycle Tools for the Integrated Assessment of Systems (HELIAS)*, International Journal of Life Cycle Assessment, Special Issue 1, 19-28, 2006
- [29] B. M. Trost: *Atom Economy – A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way*, Angewandte Chemie (International Edition), 34, 259-281, 1995
- [30] R. A. Sheldon: *Consider the environmental quotient*, Chemical Technology, 24, 38-47, 1994
- [31] J. Andraos: *Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry II: Evaluation of Named Organic Reactions and Application to Reaction Discovery*, Organic Process Research & Development, 9, 404-431, 2005
- [32] R. A. Sheldon: *The E-Factor: fifteen years on*, Green Chemistry, 9, 1273-1283, 2007
- [33] K. A. Hossain, F. I. Khan, K. Hawboldt,: *E-Green – A Robust Risk-Based Environmental Assessment Tool for Process Industries*, Industrial Engineering Chemical Research, 46, 8787-8795, 2007
- [34] R. A. Urban, B. R. Bakshi: *1,3-Propanediol from Fossils versus Biomass: A Life Cycle Evaluation of Emissions and Ecological Resources*, Industrial and Engineering Chemical Research, 48, 8068-8082, 2003
- [35] G. K. C. Ding: *Sustainable construction – The role of environmental assessment tools*, Journal of Environmental Management, 86, 451-464, 2008
- [36] H. Chen, D. R. Shonnard: *Systematic Framework for Environmentally Conscious Chemical Process Design: Early and Detailed Design Stages*, Industrial Engineering and Chemical Research, 43, 535-552, 2004
- [37] A. Baral, B. R. Bakshi: *Thermodynamic Metrics for Aggregation of Natural Resources in Life Cycle Analysis: Insight via Application to Some Transport Fuels*, Environmental Science and Technology, 44, 800-807, 2010

-
- [38] R. L. Cornelissen, G. G. Hirs: *The value of the exergetic life cycle assessment besides the LCA*, Energy Conversion and Management, 43, 1417-1424, 2002
- [39] A. De Koning, D. Schowanek, J. Dewaele, A. Weisbrod, J. Guinée: *Uncertainties in a carbon footprint model for detergents; quantifying the confidence in a comparative result*, International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 79-89, 2010
- [40] G. Koller, U. Fischer, K. Hungerbühler: *Assessing Safety, Health, and Environmental Impact Early during Process Development*, Industrial Engineering and Chemical Research, 39, 960-972, 2000
- [41] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler: *What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents*, Green Chemistry, 9, 927-934, 2007
- [42] G. Finnveden, A. Björklund, A. Moberg, T. Ekval: *Environmental and economic assessment methods for waste management decision-support: possibilities and limitations*, Waste Management & Research, 25, 263-269, 2007
- [43] *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, Hrsg.: Guinée, J. B., Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science – Leiden University, Leiden (NL), 2001
- [44] J. C. Bare, G. A. Norris, D. W. Pennington, T. McKone: *TRACI: The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and other environmental Impacts*, Journal of Industrial Ecology, 6, 49–78, 2003
- [45] L. Toffoletto, C. Bulle, J. Godin, C. Reid, L. Deschênes: *LUCAS – A New LCIA Method Used for a Canadian Specific Context*, International Journal of Life Cycle Assessment, 12, 93-102, 2007
- [46] J. Potting, M. Hauschild: *Background for spatial differentiation in life cycle impact assessment—the EDIP2003 methodology*, Environmental Project No. 996, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark, http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-581-6/html/indhold_eng.htm, 2005
- [47] M. Goedkoop, S. Effting, M. Coltignon: *The Eco-indicator 99 - A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment*, Manual for Designers, PR4 Consultants B.V., Amersfoort, The Netherlands, 2000
- [48] M. Goedkoop, R. Heijungs, M. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs, R. van Zelm: *ReCiPe 2008 – A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level*, 1st Ed., Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (Hrsg.), Den Haag, The Netherlands, 2009

-
- [49] D. Babusiaux, A. Pierru: *Modelling and allocation of CO₂ emissions in a multiproduct industry: The case of oil refining*, Applied Energy, 84, 828-841, 2007
- [50] X. Zhou, J. M. Schoenung: *An integrated impact assessment and weighting methodology: Evaluation of the environmental consequences of computer display technology substitution*, Journal of Environmental Management, 83, 1-24, 2007
- [51] M. Herrchen, W. Klein: *Use of the life-cycle assessment (LCA) toolbox for an environmental evaluation of production processes*, Pure and Applied Chemistry, 72, 1247-1252, 2000
- [52] S. J. Cowell, R. Fairman, R. E. Lofstedt: *Use of Risk Assessment and Life Cycle Assessment in Decision Making: A Common Policy Research Agenda*, Risk Analysis, 22, 879-893, 2002
- [53] S. Hellweg, E. Demou, R. Bruzzi, A. Meijer, R. K. Rosenbaum, M. A. J. Huijbregts, T. E. McKone: *Integrating Human Indoor Air Pollutant Exposure within Life Cycle Impact Assessment*, Environmental Science & Technology, 43, 1670-1679, 2009
- [54] G. Finnveden, M. Z. Hauschild, T. Ekvall, J. Guinée, R. Heijungs, S. Hellweg, A. Koehler, D. Pennington, S. Suh: *Recent developments in Life Cycle Assessment*, Journal of Environmental Management, 91, 1-21, 2009
- [55] R. K. Rosenbaum, T. M. Bachmann, L. S. Gold, M. A. J. Huijbregts, O. Jolliet, R. Juraske, A. Koehler, H. F. Larsen, M. McLeod, M. Margni, T. E. McKone, J. Payet, M. Schuhmacher, D. van de Meent, M. Z. Hauschild: *USEtox – the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and fresh water ecotoxicity in life cycle impact assessment*, International Journal of Life Cycle Assessment, 13, 532-546, 2008
- [56] G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W.-P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema, D. W. Pennington: *Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications*, Environmental International, 30, 701-720, 2004
- [57] A. Biwer, E. Heinzle: *Prozesssimulation zur frühen ökologischen Bewertung biotechnologischer Prozesse: Beispiel Zitronensäure*, Chemie Ingenieur Technik, 73, 1467-1472, 2001
- [58] S. Kheawhom, M. Hirao: *Decision support tools for process design and selection*, Computers and Chemical Engineering, 26, 747-755, 2002
- [59] G. Fleischer, W.-P. Schmidt: *Iterative Screening LCA in an Eco-Design Tool*, International Journal of Life Cycle Assessment, 2, 20-24, 1997

- [60] Y. Zhang, B. R. Bakshi, E. S. Demessie: *Life Cycle Assessment of an Ionic Liquid versus Molecular Solvents and their Applications*, Environmental Science and Technology, 42, 1724-1730, 2008
- [61] P. T. Anastas, J. C. Warner: *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998
- [62] P. T. Anastas, R. L. Lankey: *Life cycle assessment and green chemistry: the yin and yang of industrial ecology*, Green Chemistry, 2, 289-295, 2000
- [63] S. Thang, R. Bourne, R. Smith, M. Poliakoff: *The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: "IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY"*, Green Chemistry, 10, 268-269, 2008
- [64] T. Hur, J. Lee, J. Ryu, E. Kwon: *Simplified LCA and matrix methods in identifying the environmental aspects of a product system*, Journal of Environmental Management, 75, 229-237, 2005
- [65] E. Hochschorner, G. Finnveden: *Evaluation of Two Simplified Life Cycle Assessment Methods*, International Journal of Life Cycle Assessment, 8, 119-128, 2003
- [66] T. E. Graedel: *Weighted Matrices as Product Life Cycle Assessment Tools*, International Journal of Life Cycle Assessment, 1, 85-89, 1996
- [67] P.-J. Crutzen, A. R. Mosier, K. A. Smith, W. Winiwarter: *N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels*, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 389-395, 2008
- [68] G. Wernet, S. Papadokonstantakis, S. Hellweg, K. Hungerbühler: *Bridging data gaps in environmental assessments: Modeling impacts of fine and basic chemical production*, Green Chemistry, 11, 1826-1831, 2009
- [69] M. Sun, C. J. Rydh, H. Kaebernick: *Material Grouping for Simplified Product Life Cycle Assessment*, The Journal of Sustainable Product Design, 3, 45-58, 2004
- [70] F. Hinterberger, F. Schmidt-Bleek: *Dematerialization, MIPS and Factor 10 Physical sustainability indicators as a social device*, Ecological Economics, 29, 53-56, 1999
- [71] V.-H. Hoffmann, K. Hungerbühler, G. J. McRae: *Multiobjective Screening and Evaluation of Chemical Process Technologies*, Industrial Engineering and Chemistry Research, 40, 4513-4524, 2001
- [72] D. Kralisch, D. Reinhardt, G. Kreisel: *Implementing objectives of sustainability into ionic liquids research and development*, Green Chemistry, 9 (12), 1308-1318, 2007

-
- [73] D. Kralisch: *Ökologische Nachhaltigkeit im Fokus der chemischen Forschung und Entwicklung*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Februar 2006.
- [74] H. Sugiyama, U. Fischer, K. Hungerbühler, M. Hirao: *Decision framework for chemical process design including different stages of environment, health, and safety assessment*, AIChE Journal, 54, 1037-1053, 2008
- [75] A. A. Bumann, S. Papadokonstantakis, H. Sugiyama, U. Fischer, K. Hungerbühler: *Evaluation and analysis of a proxy indicator for the estimation of gate-to-gate energy consumption in the early process design phases: The case of organic solvent production*, Energy, 35, 2407-2418, 2010
- [76] *Simplifying LCA: Just a Cut?*, Hrsg.: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Brüssel, 1997
- [77] A. Azapagic, A. Millington, A. Collett: *A Methodology for Integrating Sustainability Considerations Into Process Design*, Chemical Engineering Research and Design, 84, 439-452, 2006
- [78] Umberto 5.5: ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie und Umweltforschung, Heidelberg, 2008
- [79] SimaPro 7.2: PRé Product ecology consultants, Amersfoort, Niederlande, <http://www.pre.nl/simapro/>, abgerufen am 23.12.2010
- [80] GaBi 4: PE international AG, Leinfelden-Echterdingen, <http://www.gabi-software.com/deutsch/software/gabi-4/>, abgerufen am 23.12.2010
- [81] Ecoinvent v.2.1, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2009
- [82] D. W. Pennington, J. Bare, R. Knodel, G. Carroll, T. Martin: *Evaluating Pollution Prevention Progress (P2P) III: an environmental tool for screening in product life cycle assessment and chemical process design*, Clean Technological Environmental Policy, 5, 70-86, 2003
- [83] C. Capello, S. Hellweg, K. Hungerbühler: *Ecosolvent: A Tool for the Environmental Assessment of Waste-Solvent Treatment in Chemical Industry*, Journal of Industrial Ecology, 11, 26-38, 2007
- [84] C. Riber, G. S. Bhandar, T. H. Christensen: *Environmental assessment of waste incineration in a life-cycle-perspective (EASEWASTE)*, Waste Management & Research, 26, 96-103, 2008
- [85] S. Manfredi, T. H. Christensen, H. Scharff, J. Jacobs: *Environmental assessment of low-organic waste landfill scenarios by means of life-cycle assessment modelling (EASEWASTE)*, Waste Management & Research, 28, 130-140, 2010

- [86] M. Eissen, O. Metzger: *Environmental Performance Metrics for Daily Use in Synthetic Chemistry*, Chemical European Journal, 8, 3580-3585, 2002
- [87] R. Frischknecht, S. Büsler, W. Krewitt: *Environmental assessment of future technologies: how to trim LCA to fit this goal?*, International Journal of Life Cycle Assessment, 14, 584-588, 2009
- [88] H. S. Matthews, L. Lave, H. MacLean: *Life Cycle Impact Assessment: A Challenge for Risk Analysts*, Risk Analysis, 22, 853-860, 2002
- [89] L. Dahlhoff, B. Steen: *A Statistical Approach for Estimation of Process Flow Data from Production of Chemicals of Fossil Origin*, International Journal of Life Cycle Assessment, 12, 103-108, 2007
- [90] CHEMCAD 6.2, Chemstations, Inc., <http://www.chemstations.net/>, Houston (USA), 2009
- [91] Aspen Plus™, Aspen Tech, Inc., Burlington (Massachusetts, USA), <http://www.aspentech.com>, 2004
- [92] Pro/II, Version 8.3, Invensys Systems, Inc., Plano (Texas, USA), <http://ips.invensys.com/>, 2006
- [93] D. A. Bojarski, G. Guillén-Gosálbez, L. Jiménez, A. Espuña, L. Puigjaner: *Life Cycle Assessment Coupled with Process Simulation under Uncertainty for Reduced Environmental Impact: Application to Phosphoric Acid Production*, Industrial and Engineering Chemical Research, 47, 8286-8300, 2008
- [94] C. Basset-Mens, H. M. G. van der Werf, P. Durand, P. Leterme: *Implications of Uncertainty and Variability in the Life Cycle Assessment of Pig Production Systems*, International Journal of Life Cycle Assessment, 11, 298-304, 2006
- [95] G. Geisler, S. Hellweg, K. Hungerbühler: *Uncertainty Analysis in Life Cycle Assessment (LCA): Case Study on Plant-Protection Products and Implications for Decision Making*, International Journal of Life Cycle Assessment, 10, 184-192, 2005
- [96] A. E. Landis, S. A. Miller, T. L. Theis: *Life Cycle of the Corn-Soybean Agroecosystem for Biobased Production*, Environmental Science & Technology, 41, 1457-1464, 2007
- [97] I. Boone, Y. Van der Stede, K. Bollaerts, D. Vose, D. Maes, J. Dewulf, W. Messens, G. Daube, M. Aerts, K. Mintiens: *NUSAP Method for Evaluating Data Quality in a Quantitative Microbial Risk Assessment Model for Salmonella in the Pork Production Chain*, Risk Analysis, 19, 502-517, 2009

-
- [98] A. Scipioni, A. Mazzi, M. Niero, T. Boatto: *LCA to choose among alternative design solutions: The case study of a new Italian incineration line*, Waste Management, 29, 2462-2474, 2009
- [99] L. Basson, J. G. Petrie: *An integrated approach for the consideration of uncertainty in decision making supported by Life Cycle Assessment*, Environmental Modelling & Software, 22, 167-176, 2007
- [100] M. D. Morris: *Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments*, Technometrics, 33, 161-174, 1991
- [101] C. Alhéritière, N. F. Thornhill, S. Fraser, M. J. Knight: *Cost Benefit Analysis of Refinery Process Data: Case Study*, Computers and Chemical Engineering, 22 (Supplementary), S1031-S1034, 1998
- [102] G. M. Peters, H. V. Rowley: *Environmental Comparison of Biosolids Management Systems Using Life Cycle Assessment*, Environmental Science and Technology, 43, 2674-2679, 2009
- [103] A. Mokhtari, H. C. Frey: *Sensitivity Analysis of a Two-Dimensional Probabilistic Risk Assessment Model Using Analysis of Variance*, Risk Analysis, 25, 1511-1529, 2005
- [104] S. Bernesson, D. Nilsson, P.-A. Hansson: *A limited LCA comparing large- and small-scale production of ethanol for heavy engines under Swedish conditions*, Biomass and Bioenergy, 30, 46-57, 2006
- [105] V. R. Vasquez, W. B. Whiting: *Accounting for Both Random Errors and Systematic Errors in Uncertainty Propagation Analysis of Computer Models Involving Experimental Measurements with Monte Carlo Methods*, Risk Analysis, 25, 1669-1681, 2006
- [106] J. Zador, I. G. Zsély, T. Turányi, M. Ratto, S. Tarantola, A. Saltelli: *Local and Global Uncertainty Analyses of a Methane Flame Model*, Journal of Physical Chemistry A, 109, 9795-9807, 2005
- [107] E. G. Hertwich, Th. E. McKone, W. S. Pease: *A Systematic Uncertainty Analysis of an Evaluative Fate and Exposure Model*, Risk Analysis, 20, 439-454, 2000
- [108] V. R. Vasquez, W. B. Whiting: *Incorporating Uncertainty in Chemical Process Design for Environmental Risk Assessment*, Environmental Progress, 23, 315-328, 2004
- [109] S.-C. Lo, H.-W. Ma, S.-L. Lo: *Quantifying and reducing uncertainty in life cycle assessment using the Bayesian Monte Carlo Method*, Science of the Total Environment, 340, 23-33, 2005

- [110] J.-Y. Lee, S. An, K. Cha, T. Hur: *Life cycle environmental and economic analysis of a hydrogen station with wind energy*, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2213-2225, 2010
- [111] Y. Zhang, J. McKechnie, D. Cormier, R. Lyng, W. Mabee, A. Ogino, H. L. McLean: *Life Cycle Emissions of Producing Electricity from Coal, Natural Gas, and Wood Pellets in Ontario, Canada*, Environmental Science and Technology, 44, 538-544, 2010
- [112] V. Hessel, U. Krtschil, P. Löb, H. Löwe, D. Kralisch, G. Kreisel, M. Küpper, R. Schenk: *Cost Analyses of Chemical Micro Processing for Highly Intensified and High-Value Raw Material Processes – Real Business and Virtual Cases*, AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, San Francisco, CA, United States, Nov. 12-17, 697e/1-697e/8, 2006
- [113] L. Wang, B. E. Dale, L. Yurttas, I. Goldwasser: *Cost Estimates and Sensitivity Analyses for the Ammonia Fiber Explosion Process*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 70-72, 51-66, 1998
- [114] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, International Edition, 5. Auflage, McGraw Hill, Singapore, 1994
- [115] M. M. Dantus, K. A. High: *Economic Evaluation for the Retrofit of Chemical Processes through Waste Minimization and Process Integration*, Industrial and Engineering Chemical Research, 35, 4566-4578, 1996
- [116] E. Uerdingen, U. Fischer, K. Hungerbühler, R. Gani: *Screening for Profitable Retrofit Options of Chemical Processes: a New Method*, AIChE Journal, 49, 2400-2418, 2003
- [117] A. Ciroth: *Cost data quality considerations for eco-efficiency measures*, Ecological Economics, 68, 1583-1590, 2009
- [118] G. K. C. Ding: *Sustainable construction – The role of environmental assessment tools*, Journal of Environmental Management, 86, 451-464, 2008
- [119] J. H. Schmidt: *Comparative life cycle assessment of rapeseed oil and palm oil*, International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 183-197, 2010
- [120] P. Saling, A. Kicherer, B. Dittrich-Krämer, R. Wittlinger, W. Zombik, I. Schmidt, W. Schrott, S. Schmidt: *Eco-Efficiency Analysis by BASF: The Method*, International Journal of Life Cycle Assessment, 7, 203-218, 2002
- [121] D. R. Shonnard, A. Kicherer, P. Saling: *Industrial Applications Using BASF Eco-Efficiency Analysis: Perspectives on Green Engineering Principles*, Environmental Science and Technology, 37, 5340-5348, 2003

-
- [122] G. Rebitzer: *Enhancing the Application Efficiency of Life Cycle Assessment for Industrial Uses*, Dissertation (Thèse No. 3307), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Schweiz, 2005
- [123] D. Hunkeler, G. Biswas: *Return on Environment – An Objective Indicator To Validate Life Cycle Assessments?*, International Journal of Life Cycle Assessments, 5, 358-362, 2000
- [124] G. F. Bage, R. Samson: *The Econo-Environmental Return (EER) – A Link between Environmental Impacts and Economic Aspects in a Life Cycle Thinking Perspective*, International Journal of Life Cycle Assessment, 8, 246-251, 2003
- [125] E. G. Hertwich, J. K. Hammitt: *A Decision-Analytic Framework for Impact Assessment – Part I: LCA and Decision Analysis*, International Journal of Life Cycle Assessment, 6, 5-12, 2001
- [126] G. Guillén-Gonsálbez, J. A. Caballero, L. Jiménez: *Application of Life Cycle Assessment to the Structural Optimization of Process Flow Sheets*, Industrial Engineering and Chemical Research, 47, 777-789, 2008
- [127] A. Azapagic, R. Clift: *The application of life cycle assessment to process optimisation*, Computers and Chemical Engineering, 23, 1509-1526, 1999
- [128] E. Bernier, F. Maréchal, R. Samson: *Multi-objective design optimization of a natural gas-combined cycle with carbon dioxide capture in a life cycle perspective*, Energy, 35, 1121-1128, 2010
- [129] G. Guillén-Gonsálbez, J. A. Caballero, L. Jiménez: *Application of Life Cycle Assessment to the Structural Optimization of Process Flow Sheets*, Industrial Engineering and Chemical Research, 47, 777-789, 2008
- [130] A. Singh, H. H. Lou: *Hierarchical Pareto Optimization for the Sustainable Development of Industrial Ecosystems*, Industrial Engineering and Chemical Research, 45, 3265-3279, 2006
- [131] U. Müller, S. Hübner, H. Serger, R. Tostmann: *Integrierter Umweltschutz und Biotechnologie: Ökobilanz und Wirtschaftlichkeitsrechnung im Innovationsprozess*, Chemie Ingenieur Technik, 72, 1429-1438, 2000
- [132] S. Becht, R. Franke, A. Geißelmann, H. Hahn: *Micro Process Technology as a Means of Process Intensification*, Chemical Engineering Technology, 30, 295-299, 2007
- [133] *European Roadmap for Processintensification*, Creative Energy (Hrsg.), http://www.senternovem.nl/mmfiles/Report%2520%2527European%2520Roadmap%2520for%2520Process%2520Intensification%2527_tcm24-258503_tcm24-271299.pdf, 2007, abgerufen am 26.02.2011

- [134] A. Renken, V. Hessel, P. Löb, R. Mischczuk, M. Uerdingen, L. Kiwi-Minsker: *Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification*, Chemical Engineering and Processing, 46, 840-845, 2007
- [135] M. Matlosz: *Mikroverfahrenstechnik: Neue Herausforderungen für die Prozessintensivierung*, Chemie Ingenieur Technik, 77, 1393-1398, 2005
- [136] G. Kolb, V. Hessel, V. Cominos, H. Pennemann, J. Schürer, R. Zapf, H. Löwe: *Microstructured Fuel Processors for Fuel-Cell Applications*, Journal of Materials Engineering and Performance, 15, 389-393, 2006
- [137] J. C. Charpentier: *In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money)*, Chemical Engineering Journal, 134, 84-92, 2007
- [138] A. J. Stankiewicz, J. A. Mouljin: *Process Intensification: Transforming Chemical Engineering*, Chemical Engineering Progress, 22-34, 2000
- [139] V. Hessel, C. Hofmann, P. Löb, J. Löhndorf, H. Löwe, A. Ziogas: *Aqueous Kolbe-Schmitt Synthesis Using Resorcinol in a Microreactor Laboratory Rig under High-p,T Conditions*, Organic Process Research & Development, 9, 479-489, 2005
- [140] V. Hessel, C. Serra, H. Löwe, G. Hadziioannou: *Polymerisationen in mikrostrukturierten Reaktoren: Ein Überblick*, Chemie Ingenieur Technik, 77, 1693-1714, 2005
- [141] B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, D. T. McQuade: *Greener Approaches to Organic Synthesis Using Microreactor Technology*, Chemical Reviews, 107, 2300-2318, 2007
- [142] E. Klemm, H. Döring, A. Geißelmann, S. Schirrmeister: *Mikrostrukturreaktoren für die heterogene Katalyse*, Chemie Ingenieur Technik, 79, 697-706, 2007
- [143] J. J. Lerou, A. L. Tonkovich, L. Silva, S. Perry, J. McDaniel: *Microchannel reactor architecture enables greener processes*, Chemical Engineering Science, 65, 380-385, 2010
- [144] V. Hessel, B. Cortese, M. H. M. M. de Croon: *Novel process windows – Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processes*, Chemical Engineering Science, 66, 1426-1448, 2011
- [145] H. Löwe, W. Ehrfeld: *State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications*, Electrochimica Acta, 44, 3679-3689, 1999
- [146] K. F. Jensen: *Microreaction engineering – is small better?*, Chemical Engineering Science, 59, 293-303, 2001

-
- [147] J.-C. Charpentier: *In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering (molecules into money)*, Chemical Engineering Journal, 134, 84-92, 2007
- [148] D. Schmalz, M. Häberl, N. Oldenburg, M. Grund, H. Muntermann, U. Kunz: *Potenzialabschätzung der Mikroreaktionstechnik für den Einsatz in der Prozessentwicklung*, Chemie Ingenieur Technik, 77, 2005, 859-866
- [149] D. Kralisch, G. Kreisel: *Assessment of the ecological potential of microreaction technology*, Chemical Engineering Science, 62, 1094-1100, 2007
- [150] M. N. Kashid, L. Kiwi-Minsker: *Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art*, Industrial Engineering and Chemical Research, 48, 6465-6485, 2009
- [151] D. Reinhardt: *Inklusive von Nachhaltigkeitskriterien in die chemische Forschung, Entwicklung und Lehre am Beispiel ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, März 2009
- [152] *Cumulative Energy Demand – Terms, Definitions, Methods of Calculation*, VDI-Richtlinie 4600, Düsseldorf, 1997
- [153] ProBas-Datenbank, Hrsg.: Umweltbundesamt und Ökoinstitut e. V., <http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php>
- [154] *Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel, 1974-1983
- [155] *Römpp Kompakt Basislexikon Chemie*, Hrsg.: Falbe, J.; Regitz, M., Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 1998
- [156] M. Wells: *Handbook of petrochemicals and processes*, 2. Auflage, University Press, Cambridge, 1999
- [157] D. Ott, Friedrich-Schiller-Universität Jena, unveröffentlichte Ergebnisse, 2010
- [158] J. Ross, R. L. Brandt, J. H. Percy: *Method of Making Esters*, US 2 345 006, Colgate-Palmolive-Peet Company, Jersey City, 1939
- [159] W. W. Lowrance: *Process for the Synthesis of Phenyl Esters*, US 3 772 389, Eastman Kodak Company, Rochester, 1973
- [160] B. P. Weidema, M. S. Wesnaes: *Data quality management for life cycle inventories – an example of using data quality indicators*, Journal of Cleaner Production, 4, 167-174, 1996

- [161] A. Ciroth: *Cost data quality considerations for eco-efficiency measures*, Ecological Economics, 68, 1583-1590, 2009
- [162] Römpp online: *Dihydroxybenzoesäuren*, <http://www.roempp.com/prod/>, abgerufen am 17.03.2011
- [163] A. Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena, persönliche Mitteilung, Februar 2011
- [164] A. Stark, R. Trotzki, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, unveröffentlichte Ergebnisse, November 2010
- [165] U. Krtschil, D. Reinhard, Institut für Mikrotechnik Mainz, unveröffentlichte Ergebnisse, Dezember 2008
- [166] A. Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena, persönliche Mitteilung, Juni 2010
- [167] A. Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena, persönliche Mitteilung, Mai 2010
- [168] P. Neumann, U. Eichenhauer: *Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure*, DE 38 32 076 A1, 1988
- [169] Ecoinvent Data v2.0, Ecoinvent reports No. 1-25, Kapitel 08 (Chemicals), CD-ROM, Swiss Centre for Life Cycle Inventories (Hrsg.), Dübendorf (CH), 2007
- [170] L. F. Zhu, Y. D. Tang, X. K. Hu, G. Y. Li, C. W. Hu: *Sodium metavanadate catalyzed one-step amination of benzene to aniline with hydroxylamine*, Journal of Catalysis, 245, 446-455, 2007
- [171] B. Ahmed, D. Barrow, T. Wirth: *Enhancement of Reaction Rates by Segmented Fluid Flow in Capillary Scale Reactors*, Advanced Synthesis and Catalysis, 348, 1043-1048, 2006
- [172] B. Ahmed-Omer, D. Barrow, T. Wirth: *Effect of segmented fluid flow, sonication and phase transfer catalysis on biphasic reactions in capillary microreactors*, Chemical Engineering Journal, 135S, 280-283, 2008
- [173] Römpp Online-Lexikon, Georg Thieme Verlag, URL: <http://www.roempp.com/prod/>, abgerufen am 17.08.2010
- [174] S. Hübner, K. Jähnisch (Projektkoordinatoren): *Ultraschallgestützte Multiphasenreaktionen in Mikrostrukturen – AMIKRO*, DBU-Abschlussbericht, AZ 25836-31, 2010
- [175] S. Hübner, K. Jähnisch (Projektkoordinatoren): *Ultraschallgestützte Multiphasenreaktionen in Mikrostrukturen – AMIKRO*, DBU-Projektantrag, AZ 25836-31, 2007

-
- [176] S. Hübner, Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e. V., persönliche Mitteilung, Mai 2011
- [177] Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 17, S. 409, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel, 1974-1983
- [178] K. Takei, S. Kanbe, Y. Shionozaki, N. Suwa: *Substituierte Phenylbenzoate und diese enthaltende Flüssigkristallzusammensetzungen*, DE 30 26 96, 12.02.1981
- [179] D. Breuch: *Methoden zur Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen*, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2009
- [180] J. H. Petersen: *Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2008
- [181] R. Scholz, mikrogas chemtech GmbH, persönliche Mitteilung, August 2009
- [182] D. Breuch, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, persönliche Mitteilung, Oktober 2010
- [183] C. Pitzel: *Untersuchung und Optimierung des Sekundärenenergiebedarfs ausgewählter Standardlaboroperationen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003
- [184] D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. König, G. Kreisel: *Evaluating the greenness of alternative reaction media*, Green Chemistry, 10, 1170-1181, 2008
- [185] D. Kralisch, A. Stark, S. Körsten, G. Kreisel, B. Ondruschka: *Energetic, Environmental and Economic Balances: Spice up your Ionic Liquid Research Efficiency!*, Green Chemistry, 7, 301-309, 2005
- [186] Sicherheitsdatenblatt *Diethylsulfat*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.11
- [187] Preisabfragen im Internet: <http://www.sigmaaldrich.com>, <http://www.carl-roth.de>, <http://www.vwr.com>, abgerufen im Zeitraum November 2009 bis Januar 2011
- [188] Preisabfrage im Internet: <http://www.entega.de>, Abfragedatum: 04.11.2009
- [189] Preisabfrage im Internet: <http://www.stadtwerke-mainz.de>, Abfragedatum 04.11.2009
- [190] R. Scholz, mikrogas chemtech GmbH, persönliche Mitteilung, Oktober 2009

- [191] D. Breuch, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, persönliche Mitteilung, Januar 2010
- [192] Online im Internet: <http://www.gehalts-check.de>, letzter Abruf 06.08.2010
- [193] M. Dittmann, Merck KGaA Darmstadt, persönliche Mitteilung, November 2010
- [194] S. Härtner, Merck KGaA Darmstadt, persönliche Mitteilung, Dezember 2010
- [195] Online im Internet: <http://www.icispricing.com>, letzter Abruf 25.11.2010, <http://www.chemweek.com>, letzter Abruf 25.11.2010
- [196] W. Rathenau: *Auf dem Fechtboden des Geistes – Aphorismen aus seinen Notizbüchern*, Verlag Der Greif Walther Gericke, Wiesbaden, 1953
- [197] D-Sight, Decision Sights, Huppaye, Belgien, <http://www.decision-sights.com/>, abgerufen am 09.05.2011
- [198] K. Weissermel, H.-J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 384-386, 1988
- [199] Sicherheitsdatenblatt *Resorcinol*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [200] H. Burglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, J. Barthel, B. E. Conway, H. J. Gores: *New Electrolytes for Electrochemical Double Layer Capacitors I. Synthesis and Electrochemical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borate*, Journal of New Materials for Electrochemical Synthesis, 9, 209-220, 2006
- [201] S. K. Himmler: *Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur technischen Herstellung ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2007
- [202] Sicherheitsdatenblatt *1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogencarbonat-Lösung*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [203] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza: *Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids*, Organic Syntheses, 79, 236-234, 2002.
- [204] Sicherheitsdatenblatt *1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hydrogencarbonat-Lösung*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 08.03.2011
- [205] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 13, S. 493, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel, 1974-1983

-
- [206] Sicherheitsdatenblatt *Kaliumhydrogencarbonat*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [207] L. F. Zhu, Y. D. Tang, X. K. Hu, G. Y. Li, C. W. Hu: *Sodium metavanadate catalyzed one-step amination of benzene to aniline with hydroxylamine*, Journal of Catalysis, 245, 446-455, 2007
- [208] Sicherheitsdatenblatt *Natriummetavanadat* (Sodium metavanadate), Hrsg.: Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com, abgerufen am 13.08.2010
- [209] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Kapitel: "Vanadium and Vanadium Compounds"), 7th Edition, DVD, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- [210] W. Löbel, T. Strecker, J. Seidler: *Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen*, EP 1648820 B1, Domo Caproleuna GmbH, Leuna, 28.07.2004
- [211] Sicherheitsdatenblatt *Hydroxylaminhydrochlorid* (Hydroxylamine hydrochloride), Hrsg.: Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com, abgerufen am 17.01.2011
- [212] Sicherheitsdatenblatt *Benzol*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 26.05.2011
- [213] Sicherheitsdatenblatt *Essigsäure*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 26.05.2011
- [214] Sicherheitsdatenblatt *Hydroxylaminhydrochlorid*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 17.01.2011
- [215] Sicherheitsdatenblatt *Anilin*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 27.05.2011
- [216] A. Spassow: *Über einige neue Anwendungen des Magnesiums in der organischen Synthese*, Ann. univ. Sofia. II. Faculte phys.-math, 35, 289-295, 1939
- [217] Sicherheitsdatenblatt *p-Nitrophenylacetat* (4-Nitrophenyl acetate), Hrsg.: Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com, abgerufen am 18.01.2011
- [218] S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, J. H. Petersen, T. Dietrich, R. Scholz: *Decision Support Towards Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment*, Green Chemistry, 2011, akzeptiert
- [219] Sicherheitsdatenblatt *1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011

- [²²⁰] Sicherheitsdatenblatt *1-Octadecyl-3-Methylimidazoliumchlorid*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011
- [²²¹] Sicherheitsdatenblatt *1-Ethyl-3-Methylimidazoliumethylsulfat*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011
- [²²²] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Kapitel: "Benzoic Acid and Derivatives"), 7th Edition, DVD, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- [²²³] R. W. Etherington, W. F. Brill: *Preparation of Aromatic Acid Chlorides by Vapor Phase Chlorination of Aromatic Aldehydes*, US 3 274 242, Houston (Texas), 1966
- [²²⁴] Sicherheitsdatenblatt *Benzoylchlorid*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 19.07.2011

Sabine Hübschmann